気・液・液系気泡塔における平均液滴径

幡 手 泰 雄*・森 章 二**

大 隈 茂***・加 藤 康 夫

九州大学工学部 応用化学科

緒 言

気液液系気泡塔（液滴懸濁気泡塔）は構造が単純な上に操作や連続化が容易なことから、気液液または液液接触反応装置として、特に回転部がないために加圧反応装置として有望と考えられる。また、液滴分散における酵素反応を行う装置や反応吸収および液液抽出を同時に行う装置への適用が考えられる。しかしながら、本装置に関する研究は今日までほとんど研究されていない⁹⁾。すなわち、このような接触操作の研究はほとんど攪拌槽型^{5,7)}に限定されているのが現状である。このことは気液固または液固接触操作の研究に固体粒子懸濁気泡塔^{8,4)}が積極的に取り上げられ、すでに幾多の有益なデータの蓄積がみられるのと対照的である。特に、気液液系気泡塔においては平均液滴径に及ぼす分散液の物性の影響についての実験的検討例はないようである。

そこで、著者らは液滴懸濁気泡塔における平均液滴径を種々の分散液相を用いて測定することにより、平均液滴径に及ぼす装置および操作因子さらに物性のうちで界面張力の影響を検討した。

1. 実験装置および方法

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。塔本体は透明アクリル樹脂製で塔径 6.6 および 12.2 cm、塔高がそれぞれ 210 および 220 cm の 2 種類を使用した。ガス分散器として塔径 6.6 cm の場合には孔径 0.1 cm、孔数 31 個（正三角形配置）および塔径 12.2 cm の場合には孔径 0.2 cm、孔数 19 個（正三角形配置）の厚さ 3 mm のアクリル樹脂板を使用した。

* 鹿児島大学工学部 化学工学科

** 鹿児島市役所

*** 鐘紡(株)

† 塔径 12.2 cm の場合にはテレピン油として塗料用テレピン油を用いた。

†† ガス速度の小さい所では塔の位置によって平均液滴径に差がみられた。すなわち、回分操作では塔頂程、連続操作では塔底程平均液滴径は大きくなった。しかしながら、塔長の 1/4 と 3/4 の各位置における平均液滴径の算術平均はほぼ塔中央の液滴群の平均径と等しく、塔中央での測定値を代表的な液滴平均径とした。ガス速度の大きい所では塔側面からの直接撮影が困難なため、塔のほぼ中央（引き込み撮影箱を取り付けた位置）のみしか写真撮影を行っていない。

気相としては空気を、連続相としては水道水を、分散液相としては Table 1 にそれらの物性を示しているケロシン、テレピン油[†]さらにテレピン油とシクロヘキサノールとの混合液である混合 A、混合 B を使用し、回分および連続操作を行った。

回分操作では水相（連続相）、有機相（分散液相）をおのおの所定量仕込み、所定のガス速度で約 1 時間運転し定常状態に達せしめた後、塔のほぼ中央^{††}で分散液滴群を写真撮影し、分散液滴の表面積・容積平均径を測定した。なお、液滴径の写真撮影は次のようにした。すなわち、ガス速度が小さく、かつ分散液相濃度（分率）が小さい場合には塔のほぼ中央の塔側面をアクリル板で囲み水を満たし、塔の彎曲効果をほとんどなくし写真撮影で求めた。しかしながら、ガス速度または分散液相濃度が大きい場合には塔壁への液滴の付着が激しく上記の方法による写真撮影は困難であったので Fig. 2 に示すような水の出入が可能な引き込み撮影箱を塔のほぼ中央に取り

Fig. 1 Experimental apparatus

Fig. 2 Schematic diagram of the photographing section (2)

Fig. 3 Effects of $\bar{C}$, σ and $\bar{u}_G$ on $\bar{d}_p$ at $D_T=12.2$ cm in batch operation

付け、この箱内に写真撮影の直前に液相を瞬間的に引き込み分散液の付着を防いで写真撮影した。

各ガス速度における液滴平均径の経時変化の測定は次のようにして行った。すなわち、まず空気-水系気泡塔(回分操作)を運転しておき、塔下部より有機相(ケロシン)を5~10秒間流入させ($\bar{C}=0.02\sim0.10$ [—]),有機相流入停止時を時間ゼロとして適当な時間間隔で分散液滴群を写真撮影して経過時間 t 対平均液滴径 $\bar{d}_p(t)$ の関係を求めた。

連続操作では、所定のガス速度の下、塔底に近い塔側面に取り付けた供給口から水相と有機相を別々に供給し、塔頂からの排出液は三重管型分離塔で水相と有機相に分離しておおの循環して使用した。流通開始から約1時間後、回分操作と同様にして分散液滴径を測定した。

Table 2 に本実験条件の概略を示す。

2. 実験結果および考察

2・1 回分操作

Fig. 3 に各種の分散液相について塔径 12.2 cm の塔で得た分散液滴群の平均径 $\bar{d}_p$ と分散液塔内平均濃度 $\bar{C}$ およびガス速度 $\bar{u}_G$ との関係を示す。ここで、平均径は写

Table 1 Physical properties of organic liquids

D_T [cm]	Liquid	ρ^{**} [g/cm ³]	μ^{**} [c.p.]	σ^{***} [dyn/cm]
6.6	Kerosene	0.80	1.6	33±3
	Turpentine oil	0.86	1.4	25±2
	Blend A	0.88	2.0	15±1
12.2	Kerosene	0.80	1.6	33±3
	Turpentine oil*	0.80	1.0	26±3
	Blend A	0.84	2.0	18±3
	Blend B	0.88	4.5	11±3

* Turpentine oil for paints

** Temp.: 16°C

*** Temp.: 16±4°C

Table 2 Experimental condition

Batch*		Continuous*	
D_T	6.6 cm	D_T	6.6 cm
u_G	1~10 cm/sec	u_G	2~10 cm/sec
		u_T	0.3~1.5 cm/sec
C	0.03~0.5 [—]	C^*	0.09~0.5 [—]

* Temp.: 12~20°C

真撮影によって得られた液滴 100~250 個を 3~32 倍に引き伸ばし、次式によって計算した表面積-容積平均径である。

$$\bar{d}_p = \frac{\sum n_i d_{pi}^3}{\sum n_i d_{pi}^2} \quad (1)$$

平均径はガス速度が増大するほど、また分散液相の界面張力が減少するほど小さくなっている。今日までの液液系あるいは気液液系の攪拌槽^{1,2)}あるいは気泡塔³⁾における液滴径の研究によると液滴径は分散液相濃度(分率)、ウェーバー数に大きく影響され、分散液相と連続相との密度比、粘度比⁴⁾にはあまりよらないとされている。

分散液塔内平均濃度と平均液滴径の関係をみると塔径 6.6 cm, 12.2 cm のいずれの塔においても平均濃度が大きい場合には平均濃度が小さい時に比べて平均液滴径のガス速度依存性が小さい(塔径 6.6 cm の図は省略)。特に、塔径 12.2 cm の塔ではこの傾向が著しい。すなわち、分散液相塔内平均濃度が非常に小さい($\bar{C}=0.03$ [—])場合の平均径は他の平均濃度で得た平均径に比べて、ガス速度の小さい範囲では大きくまたガス速度の大きい範囲では小さくなっている。ガス速度の小さい時の現象は分散液相濃度が増大すると気泡の合体が促進され大気泡が多くなるため液滴の分裂作用が強くなることによると考えられる。一方、ガス速度の大きい時には大気泡が多数発生しており、それによる分裂作用が分散液相濃度によらなくなり、液滴間の相互作用(合一過程)が液滴径を決める重要な因子となり、したがって分散液相塔内平均濃度が小さいほど液滴径が小さくなったと推察される。本実験結果からみると分散液相塔内平均濃度が 0.125~

Fig. 4 $\bar{d}_p$ vs. $\bar{u}_g^{-0.55} \sigma^{1.3}$ in batch operation

0.5 の範囲では平均濃度にあまりよらない。この条件下における液滴平均径 $\bar{d}_p$ は界面張力の大略 1.3 乗に比例し、またガス速度の -0.55 乗に比例している。そこで、各塔につき縦軸として $\bar{d}_p$ 、横軸として $\sigma^{1.3}/\bar{u}_g^{0.55}$ をとって各実測値を点綴すると Fig. 4 のようになる。 $\bar{d}_p$ は、 $\sigma^{1.3}/\bar{u}_g^{0.55}$ ではほぼ規定され、各塔につき次式で近似される。

$D_T = 6.6$ cm では

$$\bar{d}_p = 1.5 \times 10^{-3} \cdot \bar{u}_g^{-0.55} \sigma^{1.3} \quad (2)$$

$D_T = 12.2$ cm では

$$\bar{d}_p = 6.6 \times 10^{-4} \cdot \bar{u}_g^{-0.55} \sigma^{1.3} \quad (3)$$

攪拌槽における $\bar{d}_p$ に対する σ の影響は既往の実験^{1,9)} によると $\bar{d}_p \propto \sigma^{0.6 \sim 0.75}$ であるが、本実験では $\bar{d}_p$ に対する σ の依存性は 1.3 乗であり、既往の結果の約 2 倍である。さらに、ウェーバー数として $D_T \bar{u}_g^2 \rho / \sigma$ 、フルード数として $\bar{u}_g^2 / g D_T$ をとり、Eqs. (2), (3) を無次元化すると次のような実験式が得られる。

$$\frac{\bar{d}_p}{D_T} = 15 \cdot F_r \cdot We^{-1.3} \quad (4)$$

本実験で得た液滴平均径 $\bar{d}_p$ は、同一の空塔基準ガス速度 $\bar{u}_g$ で比較すると、吉田ら⁹⁾ がガス分散器に単孔ノズルを用いて得た $\bar{d}_p$ より大きい。たとえば、塔径 10 cm の場合には 10% 位の分散液相濃度で $\bar{d}_p$ は吉田らの約 3 倍である。また、吉田らの結果には塔径による差がみられない。これはガス分散器の違いによると考えられる。吉田らの用いた装置は単孔ノズルのガス吹き込み部における流動状態によって液滴径が決まると考えられるが、分散器として多孔板を用いた場合には塔全体の、液滴の分散に有効な攪拌強度が塔径によって影響を受けているものと考えられる。

2.2 連続操作

Fig. 5 に各種の分散液相について塔径 12.2 cm の塔で得た分散液滴群の平均径 $\bar{d}_p$ と液供給速度 $\bar{u}_T$ 、分散液供給濃度 C^* およびガス速度 $\bar{u}_g$ との関係を示す。図から、回分操作と同様に $\bar{d}_p$ は $\bar{u}_g$ および σ に依存し、本実験範囲では液速度 $\bar{u}_T$ や分散液供給濃度 C^* にあまりよ

Fig. 5 Effects of C^* , σ , $\bar{u}_g$ and $\bar{u}_T$ on $\bar{d}_p$ at $D_T = 12.2$ cm in continuous operation

Fig. 6 $\bar{d}_p$ vs. $\bar{u}_g^{-0.55} \sigma^{1.3}$ in continuous operation

ないことがわかる。しかも、 $\bar{d}_p$ に対する $\bar{u}_g$ および σ の依存性も回分操作の場合とほぼ同様である。したがって、Fig. 4 と同様に縦軸に $\bar{d}_p$ 、横軸に $\sigma^{1.3}/\bar{u}_g^{0.55}$ をとって各実測値を点綴したのが Fig. 6 である。この図より、

$D_T = 6.6$ cm では

$$\bar{d}_p = 2.8 \times 10^{-3} \cdot \bar{u}_g^{-0.55} \sigma^{1.3} \quad (5)$$

$D_T = 12.2$ cm, $\bar{u}_g^{-0.55} \sigma^{1.3} < 60$ では

$$\bar{d}_p = 1.2 \times 10^{-3} \cdot \bar{u}_g^{-0.55} \sigma^{1.3} \quad (6)$$

$D_T = 12.2$ cm, $\bar{u}_g^{-0.55} \sigma^{1.3} > 45$ では

$$\bar{d}_p = 2.2 \times 10^{-5} (\bar{u}_g^{-0.55} \sigma^{1.3})^2 \quad (7)$$

Eqs. (5), (6) は無次元化することができ、Eq. (4) と同様の形の式となる。

ところで、連続操作における液滴径は分散液滴群の滞留時間分布に依存するはずである。Fig. 7 は分裂過程が支配的になるように分散液相（ケロシン）濃度を小さくし、一連のガス速度における分散液滴平均径 $\bar{d}_p(t)$ の経時変化 ($t=0$ は分散液相注入時に相当する) を測定した結果である。各塔につき、この図の関係 ($\bar{d}_p(t)$ 対 t) と

Fig. 7 $\bar{d}_p(t)$ vs. t

Fig. 8 Effect of $\bar{u}_T$ on the calculated relationship of $\bar{d}_p$ vs. $\bar{u}_G$

それぞれのガス速度で $C^*=0.25[-]$, $\bar{u}_T=0.25\sim 1.5$ cm/sec として液滴上昇拡散モデルから計算した滞留時間分布関数 $E(t)$ とを用い、次式に従って分裂過程が支配的な場合の液滴平均径 $\bar{d}_{p1}$ および $\bar{d}_{p2}$ を計算した。

$$\bar{d}_{p1} = \int_0^\infty \bar{d}_p(t) E(t/\theta) d(t/\theta) \quad (8)$$

$$\bar{d}_{p2} = \frac{\int_0^\infty \bar{d}_p^3(t) E(t/\theta) d(t/\theta)}{\int_0^\infty \bar{d}_p^2(t) E(t/\theta) d(t/\theta)} \quad (9)$$

Fig. 8 にその計算結果を示す。図中の実線は $\bar{d}_{p1}$ 対 $\bar{u}_G$, 点線は $\bar{d}_{p2}$ 対 $\bar{u}_G$ を表している。実測値 (Fig. 5) に比較して計算値は同一のガス速度で幾分平均液滴径が小さく見積もられているがこれは計算では液滴の合一を無視したためと考えられる。本図から、液速度が小さいと確かに液滴平均径は小さくなるが本実験の流速の範囲 ($D_T=12.2$ cm では $\bar{u}_T=0.25\sim 1.0$ cm/sec, $D_T=6.6$ cm では $\bar{u}_T=0.3\sim 1.5$ cm/sec) では 20% の差しか生じないことがわかる。したがって、本実験での写真撮影による平均液滴径の測定誤差が 20% 近くあることを考慮すれば液速度によらないとした Eqs. (5)~(7) で平均液滴径を近似的に算出することができる。

* 軸方向混合拡散係数や液滴上昇速度と操作条件との相関式は前報²⁾を参照されたい。また、それらの値からの $E(t)$ の計算方法については西脇らの方法⁶⁾と同様である。

結 言

塔径 6.6 および 12.2 cm の空気-水 (連続相)-有機分散液相系気泡塔における分散液滴の表面積-容積平均径を測定し、以下の結果を得た。

平均液滴径は主として塔径、ガス速度、界面張力および分散液相の平均濃度の影響を受ける。特に、平均液滴径に対する界面張力依存性は攪拌槽における既往の研究結果^{1,8)}と比較してきわめて大きく 2~3 倍の大きさである。また、分散液相平均濃度に関しては、ガス速度の小さい範囲では平均濃度が大きいほど平均液滴径は小さくなる。しかしながら、塔内平均濃度が 0.125~0.5 の範囲では平均液滴径は平均濃度にはあまりよらず Eqs. (2)~(7) で表される。

【付 記】 本研究に適切な御助言をいただきました九州大学諸岡成治助教授、小山高等専門学校西脇昭雄助教授に深く感謝いたします。また、本研究費の一部は旭硝子工業研究奨励会によりました。記して謝意を表します。

Nomenclature

$\bar{C}$	= mean concentration of droplets	[-]
C^*	= concentration of the droplets in feed	[-]
D_T	= column diameter	[cm]
$\bar{d}_p$	= mean diameter of droplets	[cm]
$\bar{d}_{p1}$	= mean diameter of droplets, defined by Eq. (8)	[cm]
$\bar{d}_{p2}$	= mean diameter of droplets, defined by Eq. (9)	[cm]
d_{pi}	= representative diameter of the droplets in the i -th size interval	[cm]
$\bar{d}_p(t)$	= mean diameter of the droplets in time t	[cm]
$E(t)$	= residence time distribution function of droplets	[-]
Fr	= $\bar{u}_G^2/gD_T$, Froude number	[-]
n_i	= number of the droplets in the i -th size interval	[-]
t	= time elapsed	[min]
$\bar{u}_G$	= superficial gas velocity	[cm/sec]
$\bar{u}_T$	= superficial velocity of total liquids	[cm/sec]
We	= $\bar{u}_G^2 D_T \rho / \sigma$, Weber number	[-]
θ	= mean residence time of droplets	[min]
μ	= viscosity	[c.p.]
ρ	= density	[g/cm ³]
σ	= interfacial tension	[dyn/cm]

Literature cited

- 1) Calderbank, P. H.: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **36**, 443 (1958)
- 2) Hatate, Y., S. Okuma and Y. Kato: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **1**, 577 (1975)

- 3) Imafuku, K., T. Wang, K. Koide and H. Kubota: *J. Chem. Eng. Japan*, **1**, 153 (1968)
- 4) Kato, Y., A. Nishiwaki, T. Fukuda and S. Tanaka: *J. Chem. Eng. Japan*, **5**, 112 (1972)
- 5) Mlynek, Y. and W. Resnick: *AIChE J.*, **18**, 122 (1972)
- 6) Nishiwaki, A. and Y. Kato: *Kagaku Kōgaku*, **36**, 1147 (1972)
- 7) Weinstein, B. and R. E. Treybal: *AIChE J.*, **19**, 304

- (1973)
- 8) Yamaguchi, I., S. Yabuta and S. Nagata: *Kagaku Kōgaku*, **27**, 576 (1963)
- 9) Yoshida, F. and T. Yamada: *J. Ferment. Technol.*, **49**, 235 (1971)

(1975 年 6 月 19 日受理)

Drop Size in Gas-Liquid-Liquid System Bubble Columns

Yasuo Hatate*, Shoji Mori**, Shigeru Okuma*** and Yasuo Kato

Dept. of Applied Chem., Kyushu Univ., Fukuoka

Drop size was measured in gas-liquid-liquid system bubble columns, 6.6 cm and 12.2 cm in diameter, in which several kinds of organic liquids were used as dispersed phase. The sauter mean diameter of droplets in the bubble column, $\bar{d}_p$ [cm], is mainly dependent on column diameter, D_T [cm], superficial gas velocity, $\bar{u}_G$ [cm/sec], interfacial tension, σ [dyne/cm] and the mean concentration of droplets, $\bar{C}$ [—]. However, in the range of $\bar{C} > 0.1$, $\bar{d}_p$ is little affected by $\bar{C}$ and can be correlated as the following equations.

In batch operation,

$$\frac{\bar{d}_p}{D_T} = 15 \left(\frac{\bar{u}_G^2}{g D_T} \right) \left(\frac{D_T \bar{u}_G^2 \rho}{\sigma} \right)^{-1.3}$$

where g [cm/sec²] is gravitational acceleration.

In continuous operation,

$$\bar{d}_p = 2.8 \times 10^{-3} \cdot \bar{u}_G^{-0.55} \sigma^{1.3} \quad (\text{at } D_T = 6.6 \text{ cm})$$

$$\bar{d}_p = 1.2 \times 10^{-3} \cdot \bar{u}_G^{-0.55} \sigma^{1.3} \quad (\text{at } \bar{u}_G^{-0.55} \sigma < 60 \text{ and } D_T = 12.2 \text{ cm})$$

$$\bar{d}_p = 2.2 \times 10^{-5} \cdot \bar{u}_G^{-1.1} \sigma^{2.6} \quad (\text{at } \bar{u}_G^{-0.55} \sigma > 45 \text{ and } D_T = 12.2 \text{ cm})$$

* Dept. of Chem. Eng., Kagoshima Univ., Kagoshima

** Kagoshima City Office

*** Kanebo Co., Ltd.