Na₂SO₃ 水溶液中への SO₂ と CO₂ の同時吸収

寺 本 正 明・永 持 雅 之
平 峰 伸一郎・藤 居 信 夫
寺 西 博

京都工芸繊維大学工学学部 工業化学科*

連続式自由液面平面接触攪拌槽を用いて、SO₂、CO₂-Na₂SO₃ 系の同時吸収実験およびこの同時吸収系に関連する SO₂-Na₂SO₃、CO₂-Na₂SO₃、SO₂-NaHCO₃ 系の吸収実験を行い、これらの実験結果に基づいて同時吸収機構を考察した。同時吸収において、SO₂ の吸収がガス、液両境膜抵抗支配の場合および SO₂ がガス境膜抵抗支配で吸収される場合に対してそれぞれ吸収モデルを提出した。前者の場合、SO₂、CO₂ の吸収速度はモデルに基づく計算値とほぼ一致し、CO₂ の吸収速度はその物理吸収速度と同程度であった。後者の場合、CO₂ の吸収速度はモデルに基づく計算値と一致した。SO₂ の吸収速度は共存する CO₂ の影響をほとんど受けないが、CO₂ の吸収速度は SO₂ の分圧の増加とともに著しく減少し、これらの結果はここに提出した吸収機構によって説明された。

緒 言

工業的に重要なガス吸収操作は 2 種以上のガスの同時吸収である場合が多い。このような系では液相中で複合反応が起こり、また存在するイオン種によってガスの溶解度、イオンの拡散係数などが変化するので同時吸収機構は非常に複雑で不明の点が多い。本報告では湿式排煙脱硫法として広く実施されているウェルマンロード法に見られる Na₂SO₃ 水溶液中への SO₂ と CO₂ の同時吸収機構に関する基礎的知見を得るため、自由液面平面接触攪拌槽を用いて同時吸収実験を行い、各ガスの吸収速度に対する共存ガスの影響、選択吸収性などを明らかにするとともに、各種吸収モデルの適用性について検討した。

1. 実験装置および方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。ガス吸収器は気液両相とも連続式のアクリル樹脂製自由液面攪拌槽（内径 6 cm、液深 2.7 cm）で、液相に 4 枚の邪魔板を備えている。液相の攪拌はテフロンを被覆した磁石回転子（長さ 3 cm、直径 8 mm）を、また気相の攪拌はステンレス製プロペラ翼（翼径 50 cm、3 枚羽根）をそれぞれ独立に外部より磁石で回転させて行った。CO₂、SO₂、N₂ 各ガスは各流量計を経て混合され吸収器へ導かれる。吸収液は市販特級試薬を脱イオン水に溶解させて調整した。なお Na₂SO₃ 水溶液は空気酸化され易いので吸収液貯槽液面上を N₂ 雰囲気に保った。実験は温度 25°C、液流量 21 cc/min、ガス流量 1,500 cc/min で行った。

各ガスの吸収速度 N_{SO_2} 、 N_{CO_2} の測定は液およびガス

分析を併用して行った。液分析としてはヨウ素滴定法とウィンクラー法を併用した。すなわちウィンクラー法により吸収された SO₂ と CO₂ の総和を求め、またヨウ素滴定法により SO₂ の吸収量を求め、両者の差より CO₂ の吸収量を算出した。また吸収器出入口での気相中の SO₂ の濃度を紫外分光光度法（島津 UV 88 型、10 cm 円筒セルを使用して 290 nm における吸光度を測定）により求め、その濃度差とガス流量より SO₂ の吸収速度 N_{SO_2} を算出した。両方法による SO₂ の吸収速度の差は約 8% 以内であり、また SO₂ の単独吸収実験におけるウィンクラー法、ヨウ素滴定法による N_{SO_2} の差は 4% 以内であった。なおこれらの分析法相互間で著しく測定値の異なるデータは採用しなかったが、CO₂ の吸収速度は両滴定法の差より求めたので N_{CO_2} が N_{SO_2} より非常に小さい場合はかなりの誤差が見込まれる。なお以下に示す吸収速度は液分析に基づく値である。

2. k_L 、 k_G の測定および物性値の推算

本研究に用いた吸収器の特性である液境膜物質移動係数 k_L とガス境膜物質移動係数 k_G はそれぞれ次の方法で測定した。まず k_L は水中への CO₂ の物理吸収実験により求め液相攪拌回転数 n_L が 150~300 rpm の範囲で次の相関式を得た。

$$k_L = 6.2 \times 10^{-5} n_L^{0.635} \quad (1)$$

一方 k_G は N₂ および CO₂ で 1% に希釈した SO₂ を 1N NaOH 水溶液中へガス境膜抵抗支配で吸収させる実験より求め、気相攪拌回転数 n_G が 800~2,000 rpm の範囲で次式を得た。

$$\text{SO}_2\text{-N}_2 \text{ 系: } k_G = 1.94 \times 10^{-10} n_G^{0.755} \quad (2)$$

なお k_G は CO₂ のモル分率の増加とともにわずかでは

* 〒606 京都市左京区松ヶ崎

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

あるが減少し、 CO_2 濃度 75% のときの k_G は CO_2 を含まないときの値より約 5% 低下した。これは CO_2 濃度増加に伴う SO_2 の拡散係数の低下によるものと思われる*。また本実験条件下では k_L , k_G はそれぞれ n_G , n_L の影響を受けなかった。 Na_2SO_3 水溶液に対する k_L は次の相関式⁷⁾より推算した。

$$k_L \propto D_L^{2/3} \quad (3)$$

水溶液中の SO_2 , CO_2 の拡散係数は純水中における値 (25°C においてそれぞれ 1.94×10^{-5} ⁹⁾, 1.97×10^{-5} cm^2/sec ¹¹⁾)より Stokes-Einstein の式を用いて推算した。イオン種の有効拡散係数の推算は Vinograd ら¹⁰⁾の式によった。ガスの溶解度は純水中への溶解度 (25°C において, $H_{\text{CO}_2}=22,400$ ²⁾ $H_{\text{SO}_2}=630$ ¹²⁾ $\text{mmHg}\cdot\text{l/g}\cdot\text{mol}$)より次式を用いて求めた¹⁴⁾。

$$H=H_w \times 10^{k_s T}, \quad k_s = x_g + x_c + x_a \quad (4)$$

ただし x の値としては恩田ら¹⁰⁾の諸値を用いた。なお混合塩類水溶液に対するガスの溶解度は Danckwerts の方法³⁾によって推算した。また溶液の粘度はオストワルド粘度計で実測した。

3. SO_2 , CO_2 の単独吸収

同時吸収機構を解明するためには、まず SO_2 , CO_2 の単独吸収機構を明らかにしておく必要がある。そこで CO_2 , SO_2 の単独吸収実験を行った。

3.1 SO_2 - Na_2SO_3 系

本系の反応は次式で示される瞬間不可逆反応である⁶⁾。

境界説に基づく SO_2 の反応係数⁴⁾は

$$\beta_{\text{SO}_2} = 1 + r_E q_E \quad (5)$$

で表され HSO_3^- の気液界面濃度 C_i は次式で示される。

* 25°C , 1 気圧における SO_2 - N_2 2 成分系気相拡散係数は Chapman-Enskog の式¹⁾によると $0.126 \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるが, SO_2 - CO_2 - N_2 3 成分系で SO_2 がごく微量含まれる場合の SO_2 の拡散係数は Wilke の式¹⁶⁾によると CO_2 のモル分率が 0.75 の場合 $0.095 \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。

Fig. 2 $\beta_{\text{SO}_2,\text{cal}}$ vs. $\beta_{\text{SO}_2,\text{ob}}$ (SO_2 - Na_2SO_3 system)

$$C_i = C_0 + 2(r_E/r_c)E_0 \quad (6)$$

一方浸透説に基づく反応係数は次式で与えられる¹³⁾。

$$\left. \begin{aligned} \beta_{\text{SO}_2} &= 1/\text{erf}(\phi) \\ \sqrt{r_E} q_E \text{erf}(\phi) \exp[(\phi^2(1-1/r_E)) + \text{erf}(\phi/\sqrt{r_E})] &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

実験は $y_{\text{SO}_2,f}=0.01 \sim 0.04$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_f=0.05 \sim 0.125$ $\text{g}\cdot\text{mol/l}$, $k_L \approx 2.2 \times 10^{-3}$ cm/sec , $k_G \approx 4.8 \times 10^{-8}$ $\text{g}\cdot\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{mmHg}$, $p_{\text{SO}_2,i} > 0$ の条件下で行った。気液界面における SO_2 の分圧 $p_{\text{SO}_2,i}$ を次式より求め、これより Eq. (4) を用いて SO_2 の界面濃度 A_{1i} を推算した。

$$p_{\text{SO}_2,i} = p_{\text{SO}_2} - N_{\text{SO}_2}/k_G \quad (8)$$

なお吸収器は気液両相とも完全混合とみなせるので気相本体分圧 p_{SO_2} は排出ガス中の p_{SO_2} に等しい。 SO_2 の反応係数の実測値と計算値の比較を Fig. 2 に示す。実測値は境界説よりもむしろ浸透説に基づく計算値とかなりよく一致している。自由液面攪拌槽において k_L は $D_L^{1/2}$ ¹⁷⁾ ないし $D_L^{2/3}$ ⁷⁾ に比例することからも、上述の結果は妥当であると思われる。

3.2 CO_2 - Na_2SO_3 系

本系の反応は次式で表される 2 次可逆反応であり、その反応速度定数、平衡定数も報告されている⁵⁾。

k は約 $20 \text{ l/g}\cdot\text{mol}\cdot\text{sec}$ 程度であるので CO_2 は非瞬間可逆反応領域で吸収される。実験は $y_{\text{CO}_2,f}=0.25 \sim 1$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_f=0.3 \sim 1.1$ $\text{g}\cdot\text{mol/l}$, $k_L=0.0008 \sim 0.002$ cm/sec の条件下で行った。 CO_2 の反応係数の実測値と計算値の比較を Fig. 3 に示す。なお計算値は Peaceman の方法¹¹⁾によって求めた近似解である。

$$\left. \begin{aligned} \beta_{\text{CO}_2} &= \frac{[1 + KE_i D_c / G_i D_{A_2} + A_{20} K D_c \{(E_i / G_i) - (E_0 / G_0)\} \{1 - (1/\cosh \gamma')\} / \{D_{A_2} (A_{2i} - A_{20})\}]}{1 + KE_i D_c \tanh \gamma' / (G_i D_{A_2} \gamma')} \\ \beta_{\text{CO}_2} &= 1 + D_c (C_i - C_0) / \{D_{A_2} (A_{2i} - A_{20})\} \\ &= 1 + G_D (G_i - G_0) / \{D_{A_2} (A_{2i} - A_{20})\} \\ \gamma' &= \sqrt{k E_i D_{A_2} + k' G_i D_{A_2}^2 / D_c / k_L A_2} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Fig. 3 $\beta_{CO_2,cal}$ vs. $\beta_{CO_2,ob}$ (CO_2 - Na_2SO_3 system)

Fig. 4 $\beta_{SO_2,cal}$ vs. $\beta_{SO_2,ob}$ (SO_2 - $NaHCO_3$ system)

なお浸透説に基づく近似解としては、Eq. (9) 中の拡散係数の比の部分をも平方根で置き換えた式で近似した。以下の解析においても浸透説に基づく解をこれと同様の手法で近似した。Fig. 3 に示すように実測値と計算値の一致は良好である。

3.3 SO_2 - $NaHCO_3$ 系

反応 (ii) によって生ずる HCO_3^- は SO_2 と Eq. (iii) のように反応する。そこで SO_2 - $NaHCO_3$ 系の吸収機構を明らかにするため、 $y_{SO_2,f} = 0.01 \sim 0.04$, $[NaHCO_3]_f = 0.1, 0.26 \text{ g-mol/l}$, $k_L = 0.0022 \text{ cm/sec}$, $k_G = 4.8 \times 10^{-8} \text{ g-mol/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$, $p_{SO_2,i} > 0$ の条件下で実験を行った。

本反応が瞬間不可逆であるとして求めた反応係数の計算値と実測値の比較を Fig. 4 に示すが、浸透説に基づく計算値と実測値の一致は良好である。

4. Na_2SO_3 水溶液中への SO_2 , CO_2 の同時吸収

前述のように Na_2SO_3 水溶液中への SO_2 の吸収は瞬間不可逆反応を伴う吸収であるが、 $k_G p_{SO_2} > k_{LE} E_0$ の場

Fig. 5 Concentration profiles in simultaneous absorption of SO_2 and CO_2 ($p_{SO_2,i} > 0$)

合は $p_{SO_2,i} > 0$ となり反応面は液境膜内に生じ、逆に $k_G p_{SO_2} \leq k_{LE} E_0$ の場合は $p_{SO_2,i} = 0$ となって SO_2 は完全なガス境膜抵抗支配下で吸収され、反応は気液界面で起こる⁴⁾。 SO_2 , CO_2 の同時吸収の場合も以上の二つの場合に分けて吸収機構を考察した。

4.1 $p_{SO_2,i} > 0$ の場合

先に行った単独ガスの吸収実験結果によると、本系の吸収に関与する反応は Eqs. (i)~(iii) の三つであると考えられる。前節で反応 (i) および (iii) は瞬間不可逆反応とみなしてよいことが示されたが、これを考慮すれば同時吸収における液境膜内の濃度分布は Fig. 5(a) で表されると思われる。境膜内の反応面で SO_2 は (i), (iii) に従って瞬間不可逆的に反応し、(iii) により CO_2 を生成する。 CO_2 は領域 I で物理的に拡散し、領域 II で SO_3^{2-} と非瞬間可逆的に反応する。境膜説に基づく基礎式は $0 \leq x \leq x_1$ において

$$D_{A_1} d^2 A_1 / dx^2 = D_{A_2} d^2 A_2 / dx^2 = D_c d^2 C / dx^2 = 0 \quad (10)$$

$x_1 \leq x \leq x_L$ において

$$D_{A_2} d^2 A_2 / dx^2 = k A_2 E - k' C G \quad (11)$$

$$D_c d^2 C / dx^2 = -k A_2 E + k' C G \quad (12)$$

$$D_E d^2 E / dx^2 = k A_2 E - k' C G \quad (13)$$

$$D_G d^2 G / dx^2 = -k A_2 E + k' C G \quad (14)$$

境界条件は次の諸式で与えられる。

$$x=0; \quad A_1 = A_{1i}, \quad A_2 = A_{2i}, \quad dC/dx=0, \quad (C=C_i) \quad (15)$$

$$x=x_1; \quad -D_{A_1}(dA_1/dx)_{x_1} = D_E(dE/dx)_{x_1} + D_G(dG/dx)_{x_1} \quad (16)$$

$$-D_{A_2}(dA_2/dx)_{x_1} + D_G(dG/dx)_{x_1} = -D_{A_2}(dA_2/dx)_{x_1} \quad (17)$$

$$-D_c(dc/dx)_{x_1} = -D_{A_1}(dA_1/dx)_{x_1} + D_E(dE/dx)_{x_1} \quad (18)$$

$$A_1=0, \quad (A_2=A_{21}, \quad C=C_i), \quad E=G=0 \quad (19)$$

$$x=x_L; \quad A_2=0, \quad C=C_0, \quad E=E_0, \quad G=G_0 \quad (20)$$

各ガスの反応係数および C_i は以上の諸式より解析的に得られる (Appendix 1)。

$$\beta_{SO_2} = x_L/x_1 = 1 + r_E q_E + r_G q_G \quad (21)$$

$$\beta_{CO_2} = 1 - r_G q_G / r_{A_2} q_{A_2i} \quad (22)$$

$$C_i/C_0 = 1 + (2r_E q_E + r_G q_G) / r_c q_c \quad (23)$$

ここで興味深いのは、 SO_2 , CO_2 いずれの反応係数も CO_2 と SO_3^{2-} との間の反応速度に無関係に決まり、濃

Fig. 6 Comparison of experimental results with theoretical predictions (SO_2 , CO_2 - Na_2SO_3 system, $p_{\text{SO}_2} > 0$)

度、拡散係数の比にのみ依存することである。つまり Fig. 5(b) に示すように境界内での CO_2 と SO_3^{2-} の反応が無視でき反応が主に液本体で起こると考えても各ガスの反応係数はやはり Eqs. (21), (22) で与えられる。

実験は $y_{\text{SO}_2} = 0.005 \sim 0.02$, $y_{\text{CO}_2} = 0.25 \sim 0.75$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_f = 0.051 \sim 0.104 \text{ g-mol/l}$, $[\text{NaHSO}_3]_0 = 0.013 \sim 0.028 \text{ g-mol/l}$, $[\text{NaHCO}_3]_0 = 0.0021 \sim 0.0052 \text{ g-mol/l}$, $k_L = 0.0015 \sim 0.0023 \text{ cm/sec}$, $k_G = 2.6 \times 10^{-8} \sim 3.8 \times 10^{-8} \text{ g-mol/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mm Hg}$ の条件下で行った。このモデルに基づく各ガスの反応係数の計算値と実測値の比較を Fig. 6 に示す。 SO_2 については反応係数の実測値と浸透説に基づく計算値がよく一致しているが、 CO_2 については $\beta_{\text{CO}_2\text{ob}}$ が $0.8 \sim 1.2$ であるのに対して $\beta_{\text{CO}_2\text{cal}}$ は Eq. (22) より明らかなようにすべて 1 より小さく約 0.9 である。 $\beta_{\text{CO}_2\text{cal}} < 1$ となる理由は反応面で (iii) によって生成する CO_2 が CO_2 の拡散の推進力 $A_{2i} - A_{21}$ を減少させることにある。 CO_2 の吸収速度が小さく、前述のようにその測定にかなりの誤差が見込まれることを考慮すると、 β_{CO_2} の実測値と計算値は主旨一致しているものと思われる。 β_{CO_2} をより正確に定量化するには $\beta_{\text{CO}_2\text{ob}}$ の測定精度の向上が必要であろう。しかしこの $p_{\text{SO}_2} > 0$ の領域では $\beta_{\text{CO}_2\text{ob}}$ は約 1 であり、 CO_2 の吸収はほぼ物理吸収とみなしても大きな誤差を招かないものと思われる。

4.2 $p_{\text{CO}_2} = 0$ の場合

濃度分布を Fig. 7 に示すが、この場合 SO_2 は気液界面で SO_3^{2-} , HCO_3^- と (i), (iii) に従って反応すると推論される。基礎方程式は $0 \leq x \leq x_L$ において Eqs. (11) ~ (14) で与えられるが、境界条件は次式で表される。

$$x=0; \quad A_2 = A_{2i}, \quad (C = C_i, \quad E = E_i, \quad G = G_i) \quad (24)$$

$$k_G p_{\text{SO}_2} = D_E (dE/dx)_0 + D_G (dG/dx)_0 \quad (25)$$

$$-D_C (dC/dx)_0 = D_E (dE/dx)_0 + k_G p_{\text{SO}_2} \quad (26)$$

$$x=x_L; \quad A_2 = 0, \quad C = C_0, \quad E = E_0, \quad G = G_0 \quad (27)$$

反応 (iii), (i) の速度定数 k_3, k_1 の比を s とし、 SO_3^{2-} および HCO_3^- の気液界面への拡散速度の比が界面反応によ

(a) $s=0$,

(b) $s>0$

Fig. 7 Concentration profiles in simultaneous absorption of SO_2 and CO_2 ($p_{\text{SO}_2} = 0$)

るその消失速度の比に等しいとすれば次式が成立する。

$$x=0; \quad D_E (dE/dx)_0 / D_G (dG/dx)_0 = k_1 E_i / k_3 G_i = E_i / s G_i \quad (28)$$

$s=0$ のときは $(dG/dx)_0 = 0$ となり (Fig. 7(a)), $s>0$ のときは $(dG/dx)_0 > 0$ となる (Fig. 7(b)). ここでも 足田らの方法⁹⁾によって近似解を得た (Appendix 2).

$$\beta_{\text{CO}_2} = \beta'_{\text{CO}_2} - \alpha / \{1 + (q_E' / s q_G') (E_i / E_0) / (G_i / G_0)\} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \beta'_{\text{CO}_2} &= -D_{A_2} (dA_2/dx)_0 / k_{LA_2} A_{2i} \\ &= \{[1 - \kappa(C_i/C_0)(G_i/G_0)/\eta'^2] \\ &\quad \times (\eta'\eta') \cosh(\eta'\eta') - \kappa(G_i/G_0)(1/r_c' q_c' - 1)(\eta'/\eta')\} / \\ &\quad \sinh(\eta'\eta') + \kappa(G_i/G_0)(1/r_c' q_c' + C_i/C_0 - 1)/\eta'^2 \end{aligned} \quad (30)$$

$$\eta'^2 = \{(1/r_E' q_E' + 1 - E_i/E_0)/\beta'_{\text{CO}_2} - 1/r_E' q_E'\} / 3 + E_i/E_0 + \kappa(G_i/G_0)/r_c' q_c' \quad (31)$$

$$C_i/C_0 = 1 + [\beta'_{\text{CO}_2} - 1 + \alpha\{1 + 1/(1 + s(q_G'/q_E')) \times (G_i/G_0)/(E_i/E_0)\}]/r_c' q_c' \quad (32)$$

$$\begin{aligned} E_i/E_0 &= s(G_i/G_0)(q_G'/q_E')\{r_G' q_G'(G_i/G_0) \\ &\quad + (1 + \alpha - \beta'_{\text{CO}_2} - r_G' q_G')\} / \\ &\quad \{\beta'_{\text{CO}_2} - 1 + r_G' q_G'(1 - G_i/G_0)\} \end{aligned} \quad (33)$$

$$\alpha = k_G p_{\text{SO}_2} / k_{LA_2} A_{2i} \quad (34)$$

G_i/G_0 は次の 2 次方程式の正根として得られる。

$$\begin{aligned} [sr_E' r_G' q_G'^2 - (r_G' q_G')^2] (G_i/G_0)^2 \\ + [sr_E' q_G'(\alpha - \beta'_{\text{CO}_2} + 1 - r_G' q_G') \\ + r_G' q_G'(\beta'_{\text{CO}_2} - \alpha - 1 + 2r_G' q_G' + r_E' q_E')] (G_i/G_0) \\ + (1 - \beta'_{\text{CO}_2} - r_G' q_G')(r_G' q_G' + r_E' q_E' - \alpha) = 0 \end{aligned} \quad (35)$$

実験は $y_{\text{SO}_2} = 0.0025 \sim 0.02$, $y_{\text{CO}_2} = 0.25 \sim 0.75$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_f = 0.246 \sim 0.62 \text{ g-mol/l}$, $[\text{NaHSO}_3]_0 = 0.014 \sim 0.031 \text{ g-mol/l}$, $[\text{NaHCO}_3]_0 = 0.004 \sim 0.0198 \text{ g-mol/l}$,

Fig. 8 $\beta_{CO_2,cal}$ vs. $\beta_{CO_2,ob}$ (SO_2 , CO_2 - Na_2SO_3 system, $p_{SO_2,i}=0$, $s=0$)

Fig. 9 $\beta_{CO_2,cal}$ vs. $\beta_{CO_2,ob}$ (SO_2 , CO_2 - Na_2SO_3 system, $p_{SO_2,i}=0$, $s=0$ and 1, penetration model)

$k_L=0.0015\sim0.0023$ cm/sec, $k_G\approx3.8\times10^{-8}$ g-mol/cm²·sec·mmHg の条件下で行ったが、 $NaHCO_3$ の濃度は Na_2SO_3 の濃度よりかなり低いので Eqs. (25), (28) より $(dG/dx)_0\approx0$ と推論される。そこで $s=0$ 、つまり反応 (iii) を無視した場合の β_{CO_2} の計算値と実測値の比較を Fig. 8 に示したが、 $\beta_{CO_2,ob}$ は浸透説に基づく $\beta_{CO_2,cal}$ とほぼ一致している。Fig. 9 に $s=0$ および $s=1$ のときの浸透説に基づく $\beta_{CO_2,cal}$ とその実測値の比較を示す。 s が大きいほど $(dE/dx)_0$ が小さくなり E_i が増加するので $\beta_{CO_2,cal}$ が大きくなると考えられるが計算結果は逆に s が大きいほど $\beta_{CO_2,cal}$ はわずかではあるが低下している。 s が大きいほど $-D_{A_2}(dA_2/dx)_0$ の計算値が増すが、同時に $D_G(dG/dx)_0$ も増し CO_2 の正味の吸収速度 $N_{CO_2}=-D_{A_2}(dA_2/dx)_0-D_G(dG/dx)_0$ が減少するためこのような結果が得られたものと思われる。いずれにしても本実験条件下では $\beta_{CO_2,cal}$ に対する s の影響は小さい。

4・3 ガス吸収速度に対する共存ガスの影響

Fig. 10 Effect of concentration of a second gas on absorption rate of another gas

Fig. 11 Effect of concentration of Na_2SO_3 on K_{GSO_2}/K_{GCO_2}

N_{SO_2} に対する共存 CO_2 分圧の影響および N_{SO_2} に対する共存 SO_2 分圧の影響を Fig. 10 に示す。 N_{CO_2} は共存する CO_2 の影響をほとんど受けない。これは SO_3^{2-} に対する SO_2 の反応性が非常に高いのに反して CO_2 の反応性が低いから CO_2 の共存によって SO_2 の濃度分布が影響されないことによる。 N_{CO_2} は SO_2 の濃度の増加とともに減少するが、それは次の理由による。 $p_{SO_2,i}>0$ の場合は SO_2 が共存すると SO_3^{2-} の界面濃度 E_i が 0 になって CO_2 の反応速度が小さくなり、また反応面で生成する CO_2 が CO_2 の拡散の推進力を減少させるため N_{CO_2} が減少する。次に $p_{SO_2,i}=0$ の場合は p_{SO_2} が増すほど E_i が低下し HSO_3^- の界面濃度 C_i が増加するので CO_2 の反応速度が減少し N_{CO_2} が低下する。 SO_2 , CO_2 のガス相基準総括物質移動係数 K_{GSO_2} , K_{GCO_2} の比 $\phi = K_{GSO_2}/K_{GCO_2}$ と吸収液濃度の関係を Fig. 11 に示す。 $p_{SO_2,i}>0$ の領域では ϕ は非常に大きく約 360 であるが、 $[Na_2SO_3]_f$ が増して $p_{SO_2,i}=0$ の領域に至ると $[Na_2SO_3]_f$ の増加とともに ϕ は減少する。これは $p_{SO_2,i}>0$ の領域では CO_2 の吸収はみかけ上物理吸収に近く $\beta_{CO_2}\approx1$ であるのに対して $p_{SO_2,i}=0$ の領域では K_{GSO_2} は $[Na_2SO_3]_f$ に無関係に一定値を示すが β_{CO_2} は $[Na_2SO_3]_f$ の増加とともに増大するためである。

結 言

SO₂-Na₂SO₃系, CO₂-Na₂SO₃系およびSO₂-NaHCO₃系の単独吸収実験, およびSO₂, CO₂-Na₂SO₃系の同時吸収実験を連続式自由液面攪拌槽を用いて行った. SO₂-Na₂SO₃系, SO₂-NaHCO₃系の結果は瞬間不可逆反応を伴う吸収理論により, またCO₂-Na₂SO₃系の結果は非瞬間可逆反応を伴う吸収理論によりよく説明できた. これらの知見および同時吸収実験結果に基づいて同時吸収機構を検討した. まず $p_{\text{SO}_2} > 0$ の場合, SO₂, CO₂ の反応係数はモデルによる計算値とほぼ一致し, CO₂ の吸収はみかけ上ほぼ物理吸収とみなせた. $p_{\text{SO}_2} = 0$ のときのCO₂の反応係数は著者らのモデルによる計算値とほぼ一致した. 本系においては, SO₂の吸収速度は共存するCO₂の影響を受けず, 逆にCO₂の吸収速度はSO₂濃度の増加とともに著しく減少した. SO₂の選択吸収性は $p_{\text{SO}_2} > 0$ の領域では非常に大きく, $p_{\text{SO}_2} = 0$ の領域ではNa₂SO₃濃度の増加とともに減少し, これらの結果がほぼ定量的に説明できた. また本研究に用いた自由液面攪拌槽による結果は, 境界膜よりもむしろ浸透説に基づく理論値とよく一致した.

Appendix 1

Eqs. (11), (14) より反応速度項を消去し積分すると,

$$D_{A_2} dA_2/dx + D_G dG/dx = C_1 \quad (\text{A-1})$$

$$D_{A_2} A_2 + D_G G = C_1 x + C_2 \quad (\text{A-2})$$

C₁, C₂ は積分定数である. Eq. (A-2) に Eqs. (19), (20) を適用すると

$$C_1 = -(D_{A_2} A_{21} - D_G G_0)/(x_L - x_1) \quad (\text{A-3})$$

Eq. (A-1) に Eq. (17) を適用すると,

$$C_1 = D_{A_2} (dA_2/dx)_{x_1} + D_G (dG/dx)_{x_1} = D_{A_2} (dA_2/dx)_{x_1} - D_{A_2} (A_{21} - A_{22})/x_1 = -N_{A_2} = -\beta_{\text{CO}_2} k_{LA_2} A_{21} \quad (\text{A-4})$$

Eqs. (A-3), (A-4) より Eq. (22) が得られる. 同様にして Eqs. (11), (13), (16), (17), (19), (20), (22) より Eq. (21) を得る.

Appendix 2

Eqs. (11), (13) より反応速度項を消去し, Eqs. (24), (25), (27), (28) の条件下で積分すると次式を得る.

$$\beta'_{\text{CO}_2} \alpha / (1 + (s q'_E / q_E') (G_i / G_0) / (E_i / G_0)) = 1 + r'_E q'_E / (1 - E_i / E_0) \quad (\text{A-5})$$

$$E/E_0 = (A_2/A_{21} - 1) / (r'_E q'_E + E_i/E_0) + (1 - E_i/E_0 + 1/r'_E q'_E)(x/x_L) \quad (\text{A-6})$$

Eqs. (11), (12), (24)~(28) より Eq. (32) および次式を得る.

$$C/C_0 = (1 - A_2/A_{21}) / r'_E q'_E + C_i/C_0 - (C_i/C_0 - 1 + 1/r'_E q'_E)(x/x_L) \quad (\text{A-7})$$

Eqs. (11), (14), (24), (27), (28) より Eq. (33) が導出され, Eq. (33) を Eq. (A-5) に代入すれば Eq. (35)

が導かれる. なお $\beta'_{\text{CO}_2} = -D_{A_2} (d\text{CO}_2/dx)_0 / k_{LA_2} A_{21}$ である. A₂ の濃度分布を $x=0$ におけるその接線で近似すると⁸⁾, $x/x_L = (1 - A_2/A_{21}) / \beta'_{\text{CO}_2}$ が得られ, これを Eq. (A-6) に代入して E の濃度分布の近似式とし, G については $G = G_i$ で近似する. これらの式と Eq. (A-7) を Eqs. (11) に代入し, A₂² を $(2/3) A_{21} A_2$ で近似して線形化し⁸⁾, Eqs. (24), (27) の条件下で解いて A の濃度分布を求めれば, CO₂ の正味の吸収速度 $N_{\text{CO}_2} = -D_{A_2} (dA_2/dx)_0 - D_G (dG/dx)_0$ であるからこれに Eqs. (25), (28) を適用すると Eqs. (29), (30) を得る.

Nomenclature

A_1, A_2	= concentration of SO ₂ and CO ₂	[g-mol/cm ³]
A_{21}	= concentration of CO ₂ at $x=x_1$	[g-mol/cm ³]
C	= concentration of HSO ₃ ⁻	[g-mol/cm ³]
D	= diffusivity	[cm ² /sec]
E	= concentration of SO ₃ ²⁻	[g-mol/cm ³]
G	= concentration of HCO ₃ ⁻	[g-mol/cm ³]
H	= Henry constant	[mmHg · cm ³ /g-mol]
I	= ionic strength	[g-ion/l]
K	= equilibrium constant of reaction (ii)	[—]
K_G	= overall mass transfer coefficient	[g-mol/cm ² · sec · mmHg]
k_G	= gas-phase mass transfer coefficient	[g-mol/cm ² · sec · mmHg]
k_L	= liquid-phase mass transfer coefficient	[cm/sec]
k_s	= salting-out parameter	[l/g-ion]
k, k'	= forward and reverse rate constants of reaction (ii)	[cm ³ /g-mol · sec]
k_1, k_8	= rate constants of reaction (i) and (iii)	[cm ³ /g-mol · sec]
N	= gas absorption rate	[g-mol/cm ² · sec]
n_G, n_L	= rotational speeds of impellers in gas-phase and liquid-phase	[rpm]
p	= partial pressure	[mmHg]
q_J	= $J/A_{11} (J=A_{21}, C_0, E_0, G_0)$	[—]
q'_J	= $J/A_{21} (J=A_{21}, C_0, E_0, G_0)$	[—]
r_J	= $D_J/D_{A_1} (J=A_2, C, E, G)$	[—]
r'_J	= $D_J/D_{A_2} (J=C, E, G)$	[—]
s	= k_8/k_1	[—]
x	= distance from gas-liquid interface	[cm]
x_a, x_c, x_g	= contributions of anion, cation and solute gas to k_s	[l/g-ion]
x_L	= liquid film thickness	[cm]
x_1	= distance from gas-liquid interface to reaction plane	[cm]
y	= mole fraction of gaseous species	[—]
α	= $k_G p_{\text{SO}_2} / k_{LA_2} A_{21}$	[—]
β	= reaction factor	[—]
β_{A_2}'	= $-D_{A_2} (dA_2/dx)_0 / k_{LA_2} A_{21}$ in 4 · 2	[—]
$\bar{r}$	= $\sqrt{k E_0 D_{A_2}} / k_{LA_2}$	[—]
$\bar{r}'$	= $\sqrt{k E_i D_{A_2} + k' G_i D_{A_2}^2 / D_G} / k_{LA_2}$	[—]
η'	= quantity defined by Eq. (31)	[—]
κ	= $k' C_0 G_0 / k_{LA_2} E_0$	[—]

Φ	$= K_{G\text{SO}_2}/K_{G\text{CO}_2}$	[—]
<Subscripts>		
A_1	$= \text{SO}_2$	
A_2	$= \text{CO}_2$	
C	$= \text{HSO}_3^-$	
cal	$=$ calculated value	
E	$= \text{SO}_3^{2-}$	
f	$=$ feed	
G	$= \text{HCO}_3^-$	
i	$=$ gas-liquid interface	
ob	$=$ observed value	
w	$=$ water	
0	$=$ bulk liquid or outlet	

Literature cited

- 1) Bird, R. B., W. E. Stewart and E. N. Lightfoot: "Transport Phenomena", p. 510, John Wiley, New York (1960)
- 2) Bohr, C.: *Ann. Phys.*, **68**, 500 (1894)
- 3) Danckwerts, P. V. and A. J. Gillham: *Trans. Instn. Chem. Engrs.* (London), **44**, T42 (1966)
- 4) Hatta, S.: *Kogyo Kagaku Zasshi*, **31**, 869 (1928)
- 5) Hikita, H., S. Asai and A. Yano: Preprints of the 6th Autumn Meeting of The Soc. of Chem. Engrs, Japan, Tokyo, p. 381 (1972)
- 6) Hikita, H. and S. Asai: First Pachec Congress, part III, p. 60, Kyoto (1972)
- 7) Hikita, H. and H. Ishikawa: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **1**, 45 (1975)
- 8) Hikita, H., S. Asai and H. Ishikawa: Preprints of the 9th Autumn Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, Fukuoka, p. 481 (1975)
- 9) Himmelblau, D. M.: *Chem. Rev.*, **64**, 527 (1964)
- 10) Onda, K., E. Sada, T. Kobayashi, S. Kito and K. Ito: *J. Chem. Eng. Japan*, **3**, 18 (1970)
- 11) Peaceman, D. W.: Sc. D. Thesis, M.I.T. (1951)
- 12) Seidell, A. and W. F. Linke: "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", Vol. II, 4th ed., p. 1406, American Chem. Soc., Washington, D.C. (1965)
- 13) Sherwood, T. K. and R. L. Pigford: "Absorption and Extraction", 2nd ed., p. 332, McGraw Hill (1952)
- 14) van Krevelen, D. W. and P. J. Hoftijzer: *Chimie et Industrie: Numero Speciale du XXIIe Congres International de Chimie Industrielle*, Bruxelles, p. 168 (1948)
- 15) Vinograd, J. R. and J. W. McBain: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2008 (1941)
- 16) Wilke, C. R.: *Chem. Eng. Prog.*, **46**, 95 (1950)
- 17) Yano, T., T. Suetaka and T. Umehara: *Nippon Kagaku Kaishi*, No. 6, 1226 (1973)

(1976 年 4 月 17 日受理; 化学工学協会第 9 回秋季大会 (福岡, 1975 年 10 月) にて発表)

Simultaneous Absorption of SO_2 and CO_2 in Aqueous Na_2SO_3 Solutions

Masaaki Teramoto, Masayuki Nagamochi, Shin-ichiro Hiramane,
Nobuo Fujii and Hiroshi Teranishi

Dept. of Ind. Chem., Faculty of Ind. Arts, Kyoto Inst.
of Tech., Kyoto, 606

Simultaneous absorptions of SO_2 and CO_2 in aqueous Na_2SO_3 solutions, as well as absorption experiments of SO_2 - Na_2SO_3 , CO_2 - Na_2SO_3 and SO_2 - NaHCO_3 systems were carried out using an agitated vessel with a flat free gas-liquid interface. Based on these experimental results, models of the simultaneous absorptions were presented for the case where both gas and liquid films control the absorption rate of SO_2 , and for the case where the absorption rate of SO_2 is completely limited by gas film resistance. In the former case, absorption rates of SO_2 and CO_2 roughly agreed with the calculated values based on the proposed model, and the absorption rates of CO_2 were approximately equal to those of physical absorption. In the latter case, observed absorption rates of CO_2 showed good agreement with calculated results. While the absorption rate of SO_2 was little affected by the presence of CO_2 , absorption rate of CO_2 was greatly decreased with an increase in the partial pressure of SO_2 , and these results were explained by the proposed absorption mechanism.