

二次元気泡塔を用いた写真撮影法と 反応吸収法による気液界面積の比較*

塚 崎 信 幸 **
内 山 弘 規 **
井 手 光 治 **

Comparison of Photographic and Chemical Method for Specific Interfacial Area in Two Dimensional Bubble Column

Nobuyuki TSUKAZAKI, Hiroki UCHIYAMA and Mitsuharu IDE

Bubble column is commonly used as a reactor or an absorber in industrial processes and waste water treatment. Specific interfacial area is necessary for reliable design of a gas-liquid contactor such as a bubble column. Photographic method and chemical method are employed to obtain a specific interfacial area. However, the effects of flow conditions on the specific interfacial area obtained with two methods have not been elucidated quantitatively. In this paper, specific interfacial areas in a two dimensional bubble column are experimentally determined by using both photographic and chemical methods.

Consequently, the specific interfacial areas a_p by photographic method are compared with those a_c by chemical method and correlations between a_p and a_c are obtained respectively correspondingly to flow conditions.

Key Words: Specific Interfacial Area, Photographic Method, Chemical Method, Two Dimensional Bubble Column

緒 言

気液接触装置は化学工業、環境保全、排水処理の分野で広く利用されている。これらの装置の重要な物質移動特性の一つに気液界面積がある。一般に、気液界面積を求める方法として、写真撮影法と反応吸収法がある。反応吸収法は、適切な実験条件を満たせば、気泡径及び接触時間の異なる気泡群による平均的な値を測定できる点に特徴がある。また、写真撮影法では、壁面付近の気泡は測定できるが、比較的大きい気泡が上昇する中心部分

の測定は困難であり、従って気液界面積の値が大きくなる傾向がある。よって、塔中心部の状態が観察でき、塔全体の気泡を正確に測定できる二次元気泡塔を用いて気液界面積の測定を行った。これまで、反応吸収法による気液界面積の測定に関する報告は数多く行われているが、不均一流動状態における写真撮影法と反応吸収法による気液界面積の関係を定量的に評価し報告した例は少ないようである。

本研究では、二次元気泡塔を用いて Air—亜硫酸ナトリウム溶液系においての気液界面積を求めた。また、CO₂—水系において液側物質移動係数を求めるとともに O₂—亜硫酸ナトリウム溶液で酸素分圧が気液接触面積に及ぼす影響を調べ反応吸収法が有効であることを確

* 平成19年11月30日受付

** 化学システム工学科

認した。さらに、均一流動状態、不均一流動状態における写真撮影法と反応吸収法による気液界面積の定量的な関係を求め整理したのでこれについて報告する。

1. 実験装置及び方法

実験装置の概略を Fig.1 に示す。気泡塔本体 1 は幅 15 cm 奥行き 2.5 cm 高さ 50 cm の塔で、外部に液温調整用のジャケットを備えている。ガス分散板 10 として孔径 $d_0 = 0.5 \text{ mm}$ と $d_0 = 1.5 \text{ mm}$ で孔数 $n_p = 14$ のアクリル製多孔板が用いられた。反応吸収では、反応速度に pH が大きく影響する。反応速度定数が明らかにされている $\text{pH} = 7.5 \sim \text{pH} = 8.5$ の範囲で反応速度が速すぎることがなく、 pH 調整用の H_2SO_4 の添加も多くない $\text{pH} = 8.0$ に調整した 0.8 mol/l 亜硫酸ナトリウム溶液が用いられた。オーバーフローした亜硫酸ナトリウム溶液は循環槽 9 を通って送液ポンプ 6 で塔内に送られる。塔内液は pH コントローラー 5 で、常に $\text{pH} = 8.0$ に調整された。試料液をサンプリングコーク 8 から注射器で約 5 ml 採取し、亜硫酸ナトリウムの濃度変化が求められた。

写真撮影は、実験系が定常状態に達した後行われた。ガスホールドアップは、液とガスの送入を同時に停止し、その際の液深の変化から求められた。CO₂—水系を用いた物理吸収においては、塔底部より塔内に水道水と CO₂ を流し、塔頂部より水を排出させた。気泡塔内は完全混合であるとして入口濃度と出口濃度より液側物質移動係数を求めた。使用した気体は、空気、炭酸ガス、酸素である。

2. 算出法

2.1 反応係数

一般に、化学反応速度がガス成分 A に対して m 次、液成分 B に対して n 次の反応を考え、さらに液成分の濃度が十分に高くガス成分に対して擬 m 次反応とすると、八田数 γ は

$$\gamma = \frac{\sqrt{\frac{2}{m+1} k C_B^n D_A C_{Ai}^{m-1}}}{k_L} \tag{1}$$

反応係数 β は

$$\beta = \gamma / \tanh \gamma \tag{2}$$

で表される。 $\gamma > 3$ で $\tanh \gamma \approx 1$ となり $\beta = \gamma$, $\gamma < 0.1$ で $\beta = 1$ となり、反応速度はそれぞれ

$$-r_{As} = C_{Ai} \sqrt{\frac{2}{m+1} k C_B^n D_A C_{Ai}^{m-1}} \tag{3}$$

$$-r_{As} = k_L C_{Ai} \tag{4}$$

また、 $0.1 < \gamma < 3$ では

$$-r_{As} = k_L C_{Ai} \gamma / \tanh \gamma = C_{Ai} \sqrt{\frac{2}{m+1} k C_B^n D_A C_{Ai}^{m-1}} / \tanh \gamma \tag{5}$$

となり、反応と拡散がともに関係していることとなる。

ここで液側物質移動係数 k_L は炭酸ガスの吸収実験により求めた。

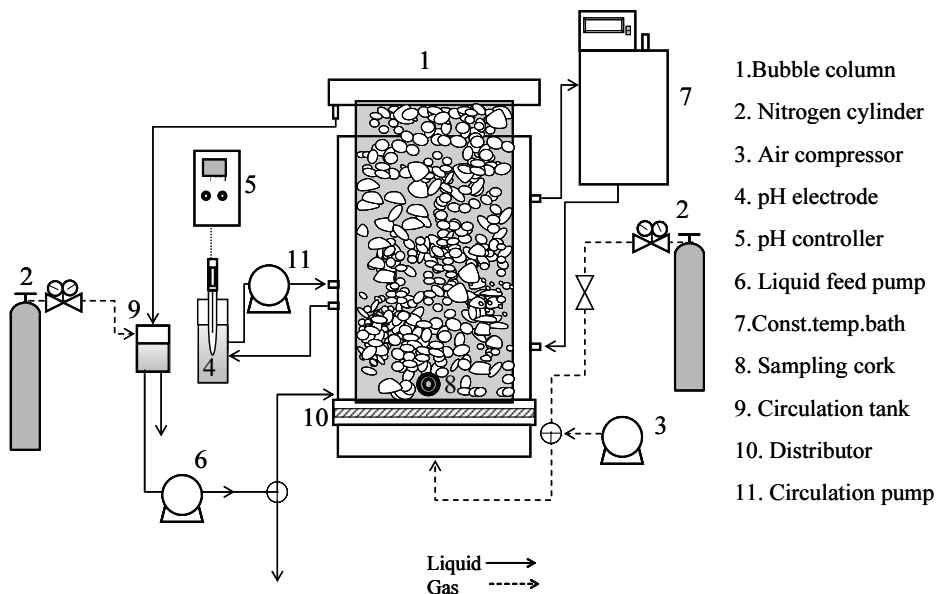


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

2.2 反応吸収法による気液界面積 a_c の算出

$\beta=\gamma$ の関係が成立すると反応速度式は Eq. (3) によって表される。

これより、 $A(g)+bB(l)\rightarrow R(l)$ で表される反応で、気泡塔内の液成分 B に対する物質収支式は

$$-\frac{dC_B}{dT} = bC_{Ai} \sqrt{\frac{2}{m+1} k C_B^n D_A C_{Ai}^{m-1}} \times a_c \quad (6)$$

本実験では

$O_2+2Na_2SO_3\rightarrow 2Na_2SO_4$ の反応が行われており、触媒濃度 C_o 、液成分濃度 C_B を以下のような条件にすると $10^{-5} \leq C_o \leq 10^{-3} [mol/l]$ 、 $0.25 \leq C_B \leq 1 [mol/l]$ ガス成分に対して 2 次、液成分に対して 0 次の気液反応となることが Astarita ら (Astarita et al., 1964) によって報告されている。

よって、気液界面積 a_c は次式で与えられる。

$$a_c = \frac{-dC_B/dt}{2\sqrt{\frac{2}{3} k D_A C_{Ai}^3}} \quad (7)$$

2.3 写真撮影法による気液界面積 a_p の算出

ガスホールドアップ ϵ_g は次式より求めた。

$$\epsilon_g = \frac{h_f - h_0}{h_f} \quad (8)$$

ただし、 h_f は気泡分散相高さを、 h_0 はガスと液を止めたときの静止液高さである。

次に、体面積気泡径 d_{vs} の算出法について述べる。

気泡の長径を x 、短径を y とし、短軸回転の回転楕円体であるとする。ここで長径 x が 25mm 以下のものを小気泡、超えるものを大気泡として取り扱う。

小気泡の場合、回転楕円体と体積の等しい球の直径 d_v は次式で表される。

$$d_v^3 = \sqrt{x^2 y} \quad (9)$$

また、回転楕円体と面積の等しい球の直径 d_s は次式で表される。

$$d_s = \sqrt{\frac{x^2 + \frac{xy^2}{\sqrt{x^2 - y^2}} \ln \frac{\sqrt{x^2 - y^2}}{x - \sqrt{x^2 - y^2}}}{2}} \quad (10)$$

大気泡については、投影した画像からトレーシング用紙にかたどり、その重さから表面積を求めた。この際、その厚みは無視できるとした。表面積 S と等しい球の直径 d_{sL} は次式により求めた。

$$d_{sL} = \sqrt{\frac{S}{\pi}} \quad (11)$$

これより、体面積気泡径 d_{vs} は次式で与えられる。

$$d_{vs} = \frac{\sum d_v^3 + \sum d_{sL}^3}{\sum d_s^2 + \sum d_{sL}^2} \quad (12)$$

よって、気液界面積 a_p は次式により求められる。

$$a_p = \frac{6\epsilon_g}{d_{vs}} \times 10^3 \quad (13)$$

3. 実験結果及び考察

Fig. 2 に八田数 γ と空塔ガス速度 u_g の関係を示す。ガス分散板として孔径 0.5mm の多孔板を用いた場合、気泡流動状態は均一気泡流動状態、孔径 1.5mm の多孔板を用いた場合、不均一気泡流動状態となるが、両者とも八田数 γ は 3 以上であることが確認できた。

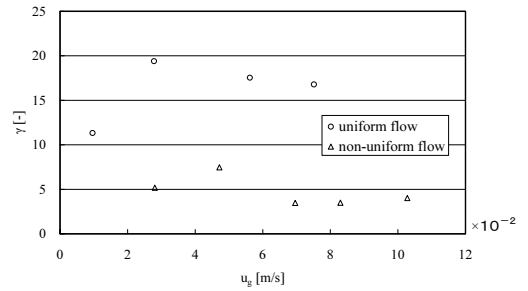


Fig.2 Relation between γ and u_g

Fig. 3 に気体として空気及び酸素を用いたときの亜硫酸ナトリウムの酸化速度を空塔ガス速度一定の条件で比較している。図より気体として酸素を用いた方が酸化速度が大きいことが解る。これは酸素分圧の違いによることは明らかである。

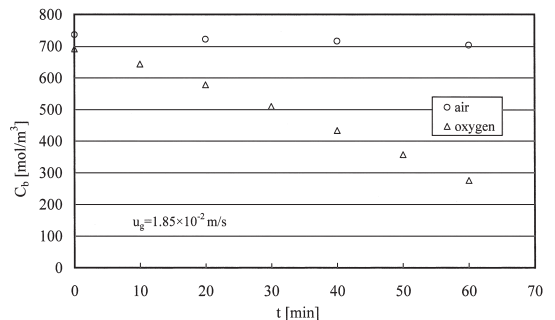


Fig.3 Difference of oxidation rate for air and oxygen in uniform flow region

Fig. 4 に酸素と空気を用いたときの気液界面積を示し、酸素分圧の違いが影響を与えているか確認を行った。図

より酸素と空気で違いがなく、酸素濃度の差は気液界面積に影響を与えないことが解る。

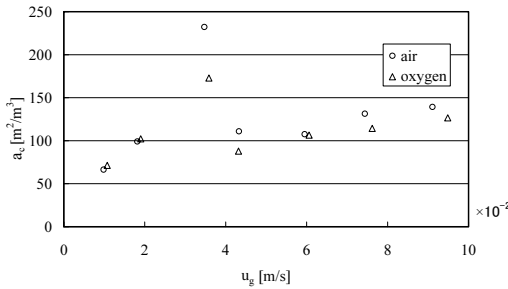


Fig.4 Effect of gas concentration on interfacial area in chemical method

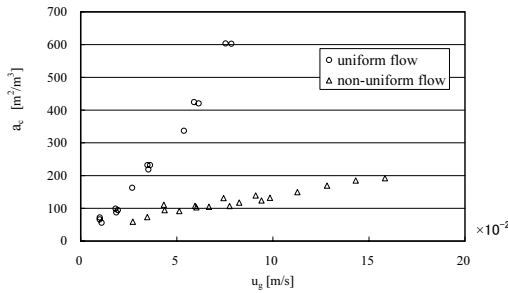


Fig.5 Interfacial area in chemical method

Fig. 5 に均一気泡流動状態、不均一気泡流動状態で得られた気液界面積を空塔ガス速度とともに示している。

空塔ガス速度の増加に伴って気液界面積も増加しているが、孔径 $d_0=0.5\text{mm}$ の多孔板を用いた均一気泡流動状態の気液界面積が増加の割合も界面積自体も大きいことが解る。これは、生成した気泡径が小さいためである。

Fig. 6 に 2次元気泡塔におけるガスホールドアップ ϵ_g を空塔ガス速度とともに示し、同時に均一気泡流動状態では大竹ら (Otake et al., 1981) の Eq.(14) と、不均一気泡流動状態では加藤ら (Kato et al., 1971) の Eq.(15) と比較している。実測値と文献値は -20% ~ +15% の差で一致している。

大竹らは均一気泡流動状態に対して次式を得ている。

$$\frac{u_g}{\epsilon_g} - \frac{u_L}{(1-\epsilon_g)} = 18.74 \left(\frac{\sigma d_0^2}{g\rho} \right)^{1/6} (1-\epsilon_g) \quad (14)$$

本実験では u_L は 0.09cm/s と u_g に比べて非常に小さく無視できる。また、加藤らは気泡上昇速度とガス空塔速度の関係からガスホールドアップを求めている。水道水、イオン交換水などの液体を用いた場合には二次元気泡塔の結果とよく一致するが亜硫酸ナトリウム溶液では

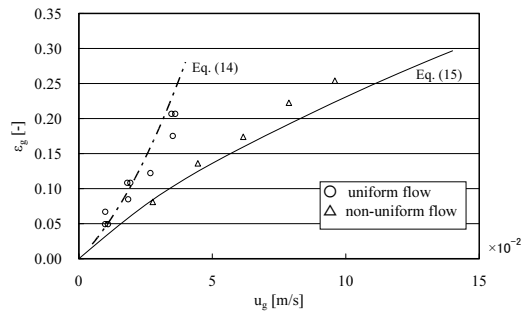


Fig.6 Relation between Gas hold-up and u_g

ガス速度が増加するにつれて実測値との差がみられる。これは、亜硫酸ナトリウム溶液の場合、液乱れが増大するとともに、微細気泡が生じることによるものであると思われる。

$$\begin{cases} v_B = 31 + au_g^{0.8}(1-e^b) \\ \epsilon_g = u_g/v_B \end{cases} \quad (15)$$

著者等は先に微細孔多孔板を備えた3次元気泡塔で得られた無次元気泡径 $D = d_{vs}(g\rho/d_0\sigma)^{1/3}$ と無次元パラメータ $N_w = W_e/F_r^{0.5}$ の相関式 (Tsukazaki et al., 1985) Eq.(16) が二次元気泡塔での均一気泡流にも適用できることを確認した。

$$D = 1.9N_w^{0.14} \quad (16)$$

よって、不均一気泡流動状態に対しても同様の無次元数による整理を試みた。その結果を Fig.7 に示す。

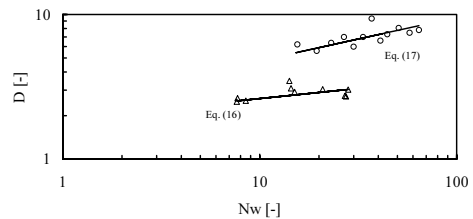


Fig.7 Relation between dimensionless bubble diameter and N_w

$$D = 2.4N_w^{0.3} \quad (17)$$

不均一気泡流動状態においても D が N_w の関数として Eq.(17) で整理できた。

Fig. 8 に気泡径 d_{vs} と空塔ガス速度 u_g との関係を示している。図には Eq.(16) より算出した値を実線で Eq.(17) より算出した値を破線で示している。実測値と計算値の結果はよく一致している。

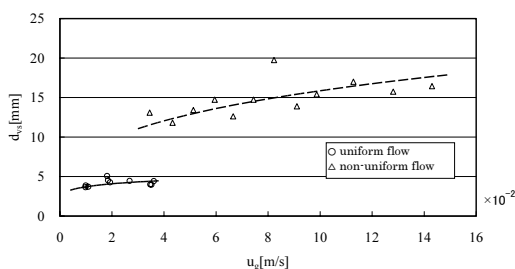


Fig.8 Relation between d_{vs} and u_g

写真撮影法による気液界面積 a_p は Eq.(13) で求められる。均一気泡流動状態では Eq.(14) よりガスホールドアップ ε_g を、Eq.(16) より d_{vs} を求め気液界面積が算出される。同様に Eqs.(15), (17) を用いて不均一気泡流動状態における気液界面積を推算することができる。このようにして算出された値と実測値を比較した結果を Fig. 9 に示す。

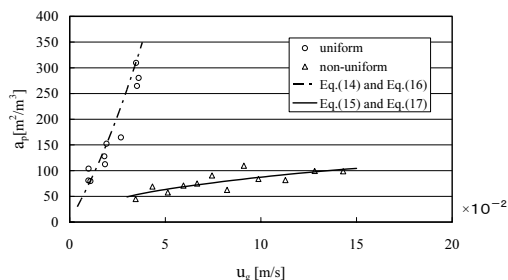


Fig.9 Interfacial area in photographic method

実測値と計算値はよく一致しており、液物性、装置特性が明らかであれば、生成する気液界面積の推算が可能であることがわかる。

反応吸収法による気液界面積 a_c と写真撮影法による気液界面積 a_p の関係を求めたものが Fig. 10 である。

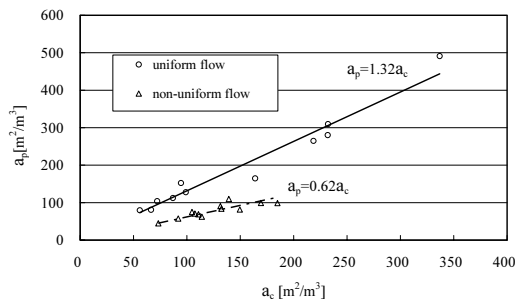


Fig.10 Relation between a_p and a_c

均一気泡流動状態において得られた結果は次式で与えられる。

$$a_p = 1.32a_c \quad (18)$$

Schumpe (Schumpe et al., 1980) らの結果 $a_p = 1.35a_c$ とよく一致している。これらの結果は、物質移動に有効に働く面積は生成した気泡表面の約75%であることを意味している。これに対して、不均一気泡流動状態では生成した気泡表面積以上に反応が促進されている結果となっており、 a_p と a_c の関係は次式で表される。

$$a_p = 0.62a_c \quad (19)$$

そこで、Schumpe(Schumpe and Deckwer, 1980) らが大きく径の異なった気泡群からの吸収で試みているように、大気泡と小気泡それぞれの生成気泡面積を算出し、また、この系では気泡塔上端の開口部の液表面においても反応が生じると考え、その面積も併せて求めた気液界面積を Fig.11 に示す。

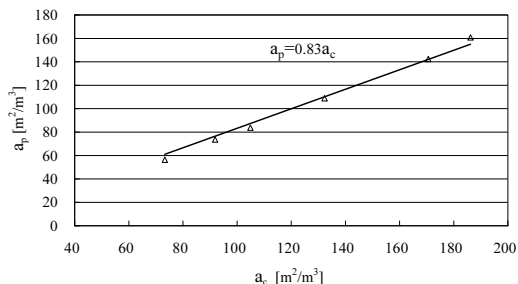


Fig.11 Relation between modified a_p and a_c

不均一気泡流動域で、大きく径の異なった気泡が同時に併存するような気泡分散相では、平均気泡径から算出した気液界面積より、大気泡、小気泡それぞれの生成気泡面積を求め、合計した界面積の方がより正確な気液界面積を表すものと思われる。しかしながら、反応吸収法で得られた気液界面積の83%にしか過ぎない。

$$a_p = 0.83a_c \quad (20)$$

これは、大気泡は変形しながら上昇するが、その変形に伴い気泡表面積が生じ乱れを起こすとともにガス吸収を促進するといわれており (Tsuchiya, 2003)、二次元気泡塔においても同様の現象が生じているためと思われる。

結言

写真撮影法及び反応吸収法を用いて二次元気泡塔における気液界面積を求めた。その結果、写真撮影法で得ら

れた気液界面積と、反応吸収法で得られた気液界面積の関係は流動状態によって異なっており、液の物性、装置特性がわかれば、均一気泡流動状態では Eq.(18) で整理できることがわかった。

一方、不均一気泡流動状態では Eq.(20) となり、ガス吸収に影響を及ぼす表面波など、その他の因子を考慮する必要があることがわかった。

Nomenclature

a_c = specific interfacial area obtained by chemical method	[m ² /m ³]
a_p = specific interfacial area obtained by photographic method	[m ² /m ³]
C_0 = concentration of catalyst	[mol/l]
C_{Ai} = equilibrium concentration of component A	[mol/l]
C_B = concentration of component B in the liquid	[mol/l]
D = dimensionless bubble diameter	[-]
D_A = diffusion coefficient of component A in the liquid	[m ² /s]
d_0 = hole diameter	[m]
d_s = surface equivalent sphere diameter	[m]
d_{sL} = surface equivalent sphere diameter of large bubble	[m]
d_v = volume equivalent sphere diameter	[m]
d_{vs} = volume-surface mean diameter of bubbles	[m]
F_r = Froude number (u_0^2/gd_0)	[-]
g = gravitational acceleration	[m/s ²]
h_0 = height of liquid phase	[m]
h_f = height of bubble bed	[m]
k = reaction rate constant	[m ³ /kmol]
k_L = liquid side mass transfer coefficient	[m/s]
m = order of reaction with respect to A	
N_w = dimensionless parameter ($W_c/F_r^{0.5}$)	[-]
n = order of reaction with respect to B	
n_p = number of holes in distributor	
t = time	[s]
u_0 = gas velocity through hole	[m/s]
u_g = superficial gas velocity	[m/s]
u_L = superficial liquid velocity	[m/s]
W_c = Weber number ($d_0 u_0^2 \rho / \sigma$)	[-]
x = length of major axis of bubble	[m]
y = length of minor axis of bubble	[m]
β = enhancement factor	
γ = Hatta number	[-]
ϵ_g = gas hold-up	[-]
ν_B = average rising velocity	[m/s]
ρ = density	[kg/m ³]
σ = surface tension	[N/m]

Literature cited

- Kato, Y. and A. Nishiwaki; "Longitudinal Dispersion Coefficient of Liquid in Bubble Column," *Kagaku Kogaku.*, 35, 912-916 (1971)
- Otake, T., S. Tone and K. Shinohara; "Gas Holdup in the Bubble Column with Cocurrent and Counter-current Gas - Liquid Flow," *J. Chem. Eng. Japan.*, 14, 338-340 (1981)
- Schumpe, A. and W.-D. Deckwer; "Vergleich der fotografischen und der Sulfit-Oxidations-Methode zur Phasen-grenzflächen-Bestimmung in Blasensäulen," *Chem. Ing. Tech.*, 52, 468-469 (1980)
- Schumpe, A. and W.-D. Deckwer; "Analysis of chemical methods for determination of interfacial areas in gas-liquid dispersions with non-uniform bubble sizes," *Chem. Eng. Sci.*, 35, 2221-2233 (1980)
- Tsuchiya, K.; "Bubble Motion and Gas-Liquid Interfacial Phenomena," *Kagaku Kogaku.*, 67, 133-135 (2003)
- Tsukazaki, N., M. Ide and J. Mada; "Mean Diameter of Bubbles in Perforated Plate with Fine Holes," *Fukuoka-univ Kogaku Syuho.*, 35, 99-102 (1985)