

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第21号

昭和55年 3月

固定燃焼装置からの窒素酸化物排出防止技術に関する研究

目 次

第1章 吸収剤の研究.....	1
第2章 装置の研究.....	19
第3章 ベンチスケール試験.....	61
第4章 パイロット試験.....	65
総 括.....	83

工業技術院

北海道工業開発試験所

はじめに

目次

第1章 吸収剤の研究	
1・1 各種化合物によるNO _x 除去試験	池田光二・福田隆至・三浦正勝 …… 1
1・2 鉄(Ⅱ)―エチレンジアミン四酢酸塩―亜硫酸マグネシウム系懸濁液と希薄一酸化窒素の反応速度	福田隆至・池田光二・井戸川清 …… 4
1・3 鉄(Ⅱ)―エチレンジアミン四酢酸塩―亜硫酸マグネシウム系懸濁液の希薄一酸化窒素吸収能におよぼす諸因子の影響	池田光二・福田隆至・井戸川清 …… 12
第2章 装置の研究	
2・1 邪魔板付横型攪拌槽の気相物質移動容量係数	福田隆至・井戸川清・池田光二・安藤公二(室工大)・遠藤一夫(北大工) …… 19
2・2 邪魔板付横型攪拌槽内の液相物質移動係数と気液有効接触面積	福田隆至・井戸川清・池田光二 …… 25
2・3 横型攪拌槽内の気液分布の測定	福田隆至・三浦正勝・井戸川清 …… 31
2・4 邪魔板付横型攪拌槽内の液相物質移動係数と気液接触面積におよぼす攪拌動力の影響	福田隆至・井戸川清・池田光二 …… 37
2・5 双軸式横型攪拌槽の攪拌所要動力および総括吸収容量係数	福田隆至・井戸川清・池田光二・遠藤一夫(北大工) …… 41
2・6 横型攪拌槽内の懸濁液の攪拌所要動力	福田隆至・井戸川清 …… 48
2・7 回転液排出機の特性	福田隆至・井戸川清 …… 50
第3章 ベンチスケール試験	
3・1 重油燃焼排ガスのNO _x ・SO _x 同時除去試験―(横型攪拌式吸収装置)マグネシウム化合物―鉄(Ⅱ)―edta系吸収剤―	井戸川清・三浦正勝・福田隆至 …… 61
第4章 パイロット試験	
4・1 NO _x ・SO _x 同時除去パイロット試験装置の概要	山口弘 …… 65
4・2 石炭ボイラー排ガスのNO _x ・SO _x 同時除去試験―(横型攪拌式吸収装置)マグネシウム化合物―鉄(Ⅱ)―edta系吸収剤―	福田隆至・井戸川清・池田光二・三浦正勝・山口弘 …… 68
4・3 石炭ボイラー排ガスのNO _x ・SO _x 同時除去試験―(充填塔)マグネシウム化合物―鉄(Ⅱ)―edta系吸収剤	井戸川清・福田隆至・池田光二・三浦正勝・山口弘 …… 72
4・4 ニッケルアンミン錯体によるNO―NO ₂ の吸収除去試験	井戸川清・池田光二・福田隆至・藤枝重明(東北大薬)・長哲郎(東北大薬) …… 78
総括	福田隆至 …… 83
附録	
Fe(Ⅱ)―Fe(Ⅲ)―Mg SO ₃ 系溶液中の各成分の分析	池田光二・福田隆至 …… 85
Synopsis	87

ま え が き

重化学工業の著しい発展による燃料使用量の大幅な増大に伴って、光化学スモッグを誘発し、また、健康被害の発生を見るに至り、SO_x、ばいじんとともに、NO_xが大気汚染の主役と考えられるようになった。

NO_xの人工発生源には固定発生源と移動発生源がある。固定発生源としてはボイラーをはじめ、各種高温燃焼装置などが含まれる。移動発生源としては自動車、航空機などがあげられる。ちなみに、昭和51年度、環境庁の全国調査によれば、固定発生源からのNO_x総排出量は98万 ton/y、移動発生源からのそれは78万 ton/yと推定している。

一方、環境基準の設定により、昭和48年よりNO_x排出規制が実施され、昭和52年からは第3次規制が施行されたことにより規制対象の範囲が広がられつつある。新設設備に対しては中小固定発生源も含まれるようになってきている。その対応技術の基本的な考え方として、低NO_x燃焼あるいは低窒素燃料への転換が想定されている。

他方では、これらの事情を背景として、燃焼方法、燃焼装置の改善・開発によるNO_x排出量の低減技術、あるいは発生したNO_xの除去技術の研究・開発に多大な努力が傾注され、実用化もされている。排煙脱硝の実用総能力は約1200万Nm³/hr（昭和53年現在）となっており、その処理技術の内訳はアンモニア接触還元法が80%、無触媒還元法が17%、残りの3%が湿式法である。前記2者の乾

式除去法は、いわゆるクリーンないし、セミダークな排ガス処理に適している。

エネルギー事情の悪化により、燃料の選択の余地がせばめられている現在、ダスト、SO_xなどを多量に含むダークな排ガスの脱硝技術の確立が強く望まれているところである。

当所では、北海道が産炭地であることから、固定発生源のなかで石炭燃焼装置の排ガス処理対策として、NO_x、SO_x同時除去技術の研究課題をとりあげ、1) NO_x吸収剤の探索、2) NO_x吸収装置の開発、3) これらの評価を行うことが計画された。そのねらいとするところはSO_x吸収剤に脱硝機能を持たせ、既存の脱硫プロセスを大幅に変更することなしに、NO_x、SO_xの同時除去を行うプロセス開発にあった。この観点から、吸収剤の対象をアルカリ土類化合物に限定した。アルカリ土類化合物は一般に難溶性であるため、吸収装置としては、当所で技術的蓄積を持っている機械攪拌式の装置の開発に主眼をおいた。

また、NOとNO₂の、等モルガスの錯体による吸収についても検討した。

本報告は、昭和50年から3年にわたり、環境庁の公害特別研究によって進めた「固定燃焼装置からの窒素酸化物排出防止技術の研究」の研究成果ならびにその前後に行った研究の成果を集録したものである。

第1章 吸収剤の研究

1.1 各種化合物によるNO_x除去試験

池田光二・福田隆至・三浦正勝

緒言

北海道に産出する塩基性蛇紋岩、ドロマイトなどの天然化合物を含めたアルカリ土類化合物の活用に着目して、NO_x、SO_xの同時除去用の吸収剤の検索を行った。

ここでは、吸収剤のスクリーニング試験結果について報告する。

1. 実験装置および実験方法

実験装置の概要を Fig. 1-1 に示した。同図中のガス吸収器②には、市販250 mlのガス吸収ビン(内径5.3cm, 高さ15cm)を使用した。ガス分散用のノズル径は3.3mm, ノズル先端の液深は6.4cmである。ガス系統の流路には、ステンレスパイプとテフロンパイプを使用した。なお、ガスおよび吸収液の温度を一定に保つためガス流路の1部をガラス製蛇管③(内径8mm, 長さ約7.5m)とし、ガス吸収部と共に恒温水槽①に入れてある。また、ガス流路をコック⑥により、吸収部とバイパス流路に切り換えられるようにしてある。

本実験では、亜硫酸マグネシウムとして、一級

程度の試薬を用い、天然化合物を除いたその他の試料として、特級試薬を用いた。なお、edtaとしてはそのニナトリウム塩を使用した。

実験用のガスとしては、アルゴンまたは窒素で希釈した2%のNOガス、アルゴンまたは窒素で希釈した2%のNO₂ガス、アルゴンまたは窒素で希釈した2%のNO-NO₂(1:0.7)混合ガスを使用した。燃焼排ガスに模擬したガスの調整用には、アルゴンまたは窒素で希釈した2%のSO₂ガス、O₂の純ガス、CO₂の純ガスを使用した。

ガスの分析には、日立堀場製 ENOA-212型非分散赤外線式のNO_x計を用いた。

実験操作は、つぎのように行った。まず、窒素を流して、ガス流路を十分に乾燥させる。次に Fig. 1-1 のコック⑥をバイパス流路に切り換えて、ガス濃度の調整を行う。ガス濃度の調整にあたっては、まず、各ボンベ入りのガスを、それぞれマイクロバルブ⑧を通して、それらの流量を所定の値に調節し、その流量を測定する。つぎに、希釈用のガスとして窒素を加えて全流量を1ℓ/minとして、それぞれのガスの流量比によって濃度を

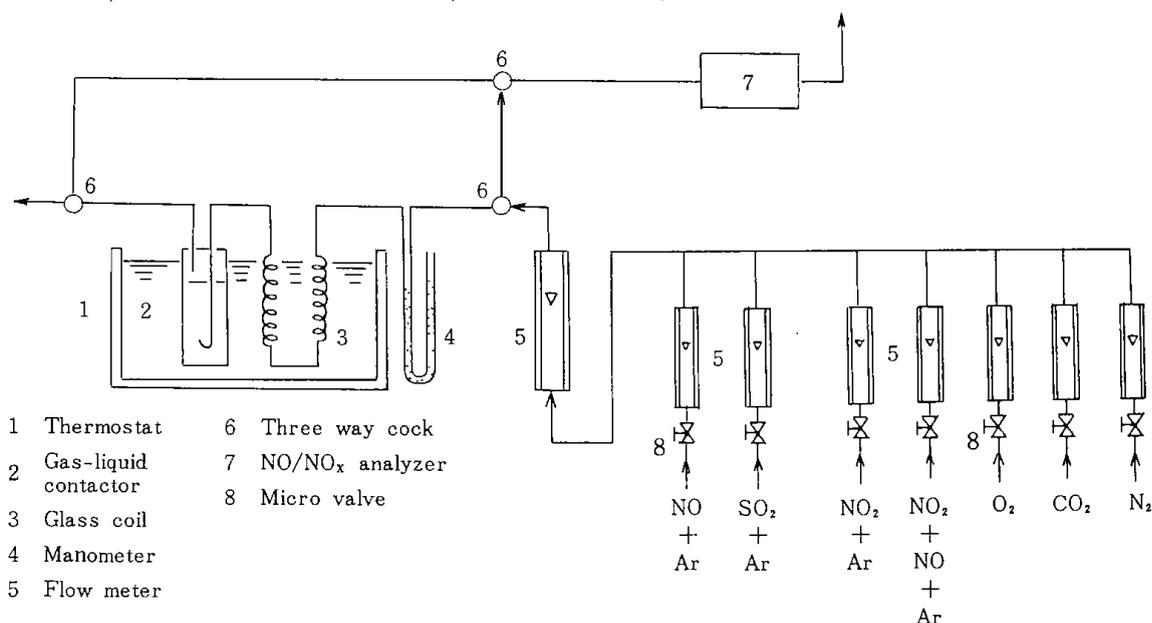


Fig. 1-1 Schematic diagram of experimental apparatus

(2)

調整した。さらに、NO_x濃度についてはNO_x計の指示値が定常値に達したときの濃度をもって、模擬ガス中のNO_x濃度とした。なお、ガスの混合をよくするために、ベンチュリ方式のガス混合器を用いた。

次にNO_x吸収反応剤を入れた容器を吸収部に取りつけ、コック⑥を切り換えて吸収器に模擬ガスを導入し、吸収器出口ガス中のNO_x濃度を測定した。入口と出口のNO_x濃度の差から除去率を算出した。

実験は、ガス流量1ℓ/min、吸収液量200mlの半回分式で行った。窒素酸化物の濃度として、NO-NO₂の混合ガスを用いた実験には、NO_x濃度として、500~600ppm、NOガスを用いた実験には、NO 500~600ppmとした。また、SO₂濃度は、400~540ppm、O₂濃度は約4%、CO₂濃度は約13%とした。実験温度は30℃である。

アルカリ土類化合物を用いた場合の吸収液の調整には、その5wt%をイオン交換水に添加して行なった。また、アルカリ土類に第1鉄、edtaを混合した吸収液については、MgSO₃濃度0.0247~0.206mol/ℓ、その他のアルカリ土類化合物の濃度5wt%、第1鉄濃度0.001~1.0mol/ℓ、edta濃度0.001~0.1mol/ℓの範囲で調整した。

2. 実験結果

2.1 NO-NO₂等モル混合ガスのアルカリ土類化合物による吸収

NOとNO₂の濃度比を変え、5wt%のドロマイト懸濁液によるNO_xの除去の最大到達値を調べた。NOとNO₂の含量であるNO_xの除去率の最大値は、ガス組成比NO/NO₂=1の近傍にあり、Hofmeisterら¹⁾の傾向とも一致した。そこで等モル混合方式によるNO_x除去法の可能性について検討した。NO-NO₂等モルガスの各種アルカリ土類化合物によるNO_x除去率をFig. 1-2に示した。アルカリ土類の水酸化物においては、等モル混合ガス中のNO₂が選択的に吸収されているが、NOの吸収は少ない。また、Mg(OH)₂懸濁液においても、本実験のガス濃度の範囲では、NOがほとんど吸収されていない。天然化合物であるドロマイト、蛇紋岩を用いた場合にも、同様の傾向が認められた。NO_x、SO_xの同時除去を考慮して、アルカリ、アルカリ土類の亜硫酸塩によるNO_xの吸収を調べた。その結果をFig. 1-3に示した。ナト

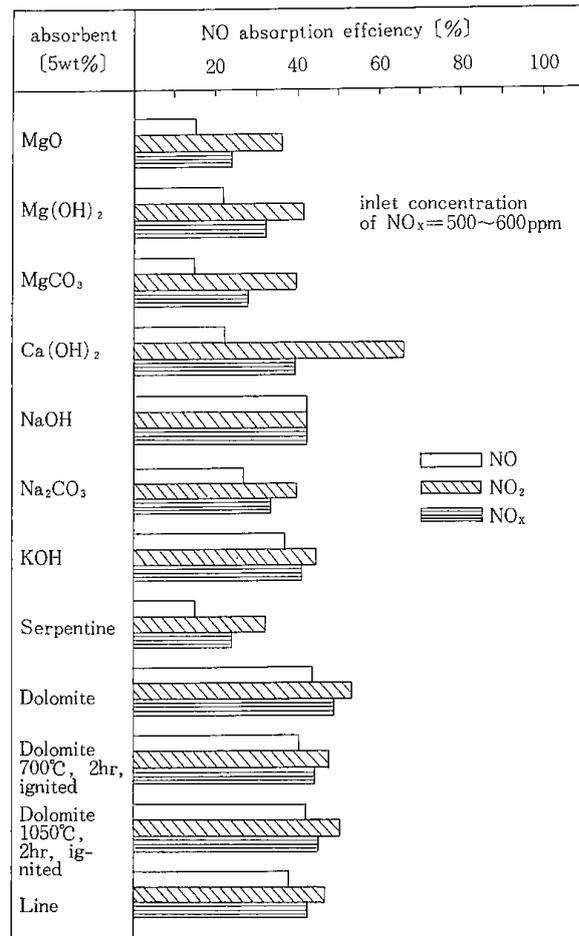


Fig. 1-2 Removal efficiency of equimolar mixture of NO and NO₂ by alkaline earth compounds

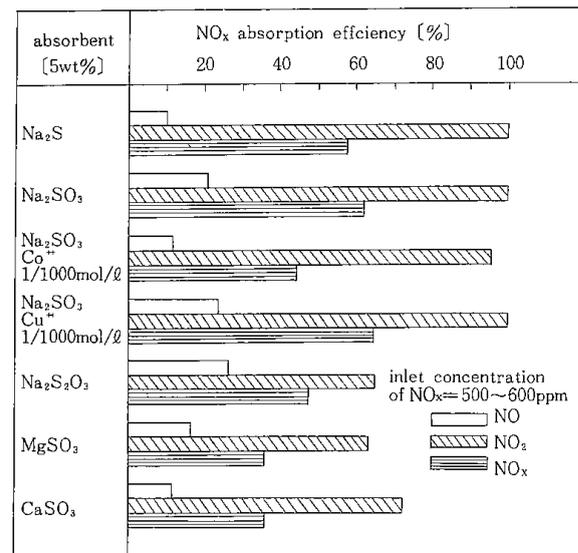


Fig. 1-3 Removal efficiency of equimolar mixture of NO and NO₂ by sulphites of Na, Mg and Ca

リウム, マグネシウム, カルシウムの亜硫酸塩は, NO₂を非常に良く吸収しているが, NOの吸収は少なかった。アルカリ土類の水酸化物, 亜硫酸塩による, NO-NO₂等モル混合ガスの吸収は, その化合物の溶解度に影響されると考えられるが, NaOH, Na₂SO₃水溶液の様に完全に溶解している化合物においてもNOの吸収はNO₂に比べて小さかった。Fig.1-2, Fig.1-3の結果からNO_xとして吸収除去率の上限値が, 約60%程度であることが明らかになった。

2.2 NOガスのアルカリ土類化合物による吸収

燃焼排ガス中のNO_xの95%以上がNOである。そこで, NOを直接吸収するアルカリ土類の吸収剤の検討を行なった。NOの水溶液中の溶解度が非常に小さいために²⁾, NOの吸収も遅くなり, 単体NOは, ほとんど除去されないが, 第1鉄, edtaを少量添加するとNOの高除去率が得られた。その結果をFig.1-4に示した。同図に示したように, 種々のアルカリ土類化合物懸濁液に, 第1鉄, edtaを添加するとNOの高除去率が得られる。Mg(OH)₂, CaCO₃の場合には, NOの除去率は80%以上になった。しかしアルカリ土類化合物の溶解度は一般に小さいため時間の経過と共にNO除去率は急速に低下するようになる。その中で, MgSO₃は, NO高除去率を長い時間にわたって維持する点で最もすぐれた効果を示した。その様子をFig.1-5に示した。

NO除去率と, MgSO₃-Fe(II)-edta系吸収液の各成分濃度との関係について検討した。その結果をFig.1-6からFig.1-7に示した。Fig.1-6は, 第1鉄, edtaの添加濃度を一定にして, MgSO₃の添加濃度を変化させた場合の結果である。NO除去率は, MgSO₃濃度の増加に伴って上昇するが, その濃度が0.05mol/l以上になると, NO除去率は, ほぼ一定になった。したがって, NOの高除去率を得るためには, MgSO₃濃度を0.05mol/l以上に保つ必要がある。Fig.1-7は, MgSO₃濃度と第一鉄の添加濃度を一定にして, edtaの添加濃度を変化させた場合とMgSO₃濃度とedtaの添加濃度を一定にして第一鉄の添加濃度を変化させた場合の2つの結果について示した。同図の結果から, edtaの添加濃度が増えるにしたがってNO除去率も増加している。edta濃度が0.02mol/l付近でNO除去率は, ほぼ一定となり, さらに添加量

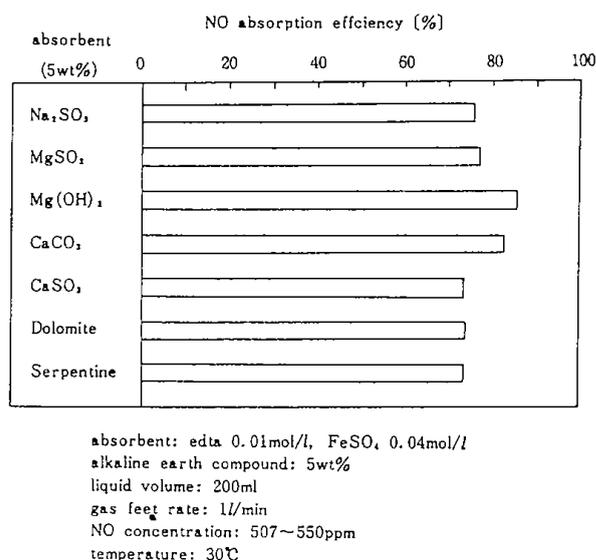


Fig.1-4 Addition effect of Fe(II)-edta into slurry liquid of alkaline earth compound on NO absorption efficiency

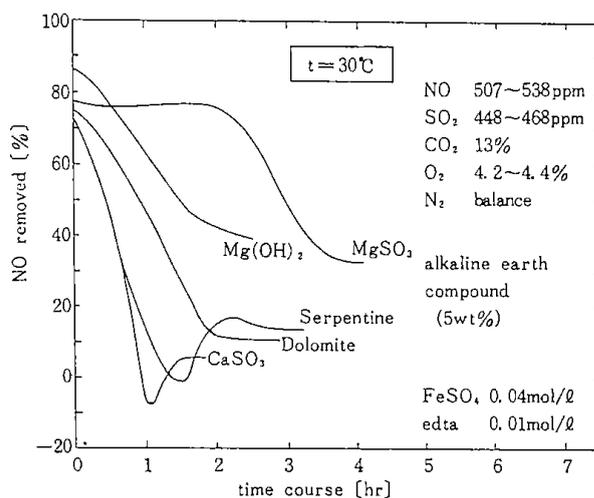


Fig.1-5 Time course of NO absorption efficiency

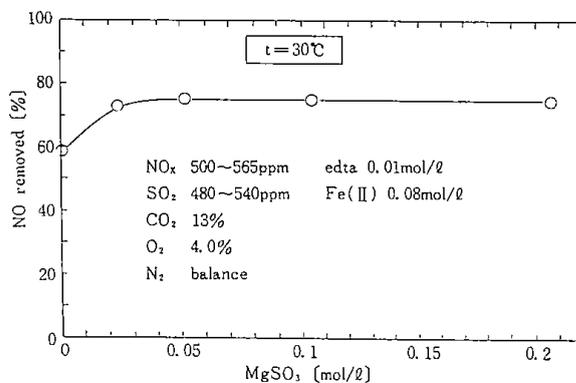


Fig.1-6 Relation between NO absorption efficiency and MgSO₃ content in the liquid

(4)

を増すとNO除去率は低下しはじめた。したがって、edtaの添加濃度には、最適範囲があることがわかった。また、同図の結果から、第1鉄濃度が、0.02mol/l付近で、NO除去率は、ほぼ一定となり、

さらに添加量をますとNO除去率は低下しはじめた。したがって、第1鉄の添加濃度にも最適範囲があることがわかった。

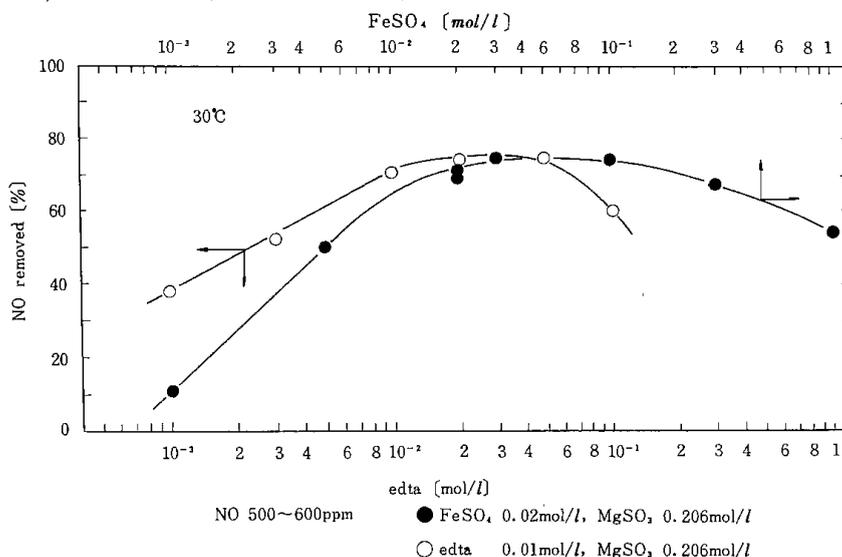


Fig. 1-7 Effects of concentration of edta and FeSO₄ in the absorbent of Fe(II)-edta-MgSO₃ system on the removal efficiency of NO

3. 結 言

アルカリ土類化合物を中心としたNO_x除去の有効な反応吸収剤を見出すために、反応剤のスクリーニング試験を行った。その結果、

- 1) アルカリ土類化合物単体を用いたNO-NO₂等モルガスのNO_x除去率の上限値は、約60%であった。
- 2) アルカリ土類化合物に、第1鉄、edtaを少量添加すると、NOの高除去率が得られた。
- 3) アルカリ土類の亜硫酸塩のうち、MgSO₃に第1鉄、edtaを少量添加した吸収剤が、NOの高除去率を示し、NO吸収能力も持続することがわ

かった。

4) アルカリ土類の亜硫酸塩に添加する、第1鉄、edtaの濃度には、最適範囲があることがわかった。

Litterate cited

- 1) Hofmeister, H. K. and R. Kohlhaas: "Berichte der Bunsen Gesellschaft", **69**, 232 (1965)
- 2) Seidell, A. and W. F. Linke: "Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds", vol. II, p790, American Chemical Society (1965)

1.2 鉄(II)－エチレンジアミン四酢酸塩－亜硫酸マグネシウム系懸濁液と希薄一酸化窒素の反応速度

福田隆至・池田光二・井戸川 清

緒 言

燃焼排ガスに伴伴される窒素酸化物、硫黄酸化物の湿式法による同時除去に、既存の排煙脱硫法で用いられているアルカリ土類化合物を吸収剤に用いる方法がある。^{1), 2), 3)} これらの方法において

は反応性の低い一酸化窒素に二酸化窒素を添加するか、または、オゾンなどによる一酸化窒素の気相酸化を併用する方法が採用されている。

著者らはアルカリ土類化合物を用いる一酸化窒素、二酸化硫黄の同時吸収剤として第一鉄、エチ

レンジアミン四酢酸塩の混合液に亜硫酸マグネシウムを添加したものがすぐれた効果を示すことを見出した。

鉄化合物—エチレンジアミン四酢酸塩の錯体に亜硫酸ナトリウム、アンモニウムを添加する方法^{4), 5)}についても多くの報告があるが、亜硫酸マグネシウムを用いる場合にはマグネシウムの再生循環使用の点で利点があると考えられる。

本報告では第一鉄—エチレンジアミン四酢酸ナトリウム—亜硫酸マグネシウム系からなる懸濁液による一酸化窒素の除去特性について検討し、吸収液調製法と吸収液のpHの影響を明らかにした。また、一酸化窒素の吸収速度の検討を行い、一酸化窒素の吸収機構を明らかにし、反応速度定数を得た。

1. 実験

1.1 試薬

硫酸第一鉄(FeSO₄·7H₂O)、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩(edta·2Na·2H₂O)には特級試薬を用いた。亜硫酸マグネシウム(MgSO₃·6H₂O)としてはそれぞれ一級試薬の酢酸マグネシウムと亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)から合成したもの(キシダ化学製)を使用した。一酸化窒素(NO)、二酸化硫黄(SO₂)としてはそれぞれアルゴンガスで希釈した1.98%のNO、2.0%のSO₂の標準ガスを用いた。二酸化炭素(CO₂)、酸素(O₂)としては市販ボンベ入りのものを、窒素(N₂)としては高純度ガスを用いた。

1.2 分析方法

NO, SO₂, CO₂ガスの分析には堀場製非分散赤外線式の, ENOA-112型NO/NO_x分析計, ESDA-113型SO₂分析計, CO₂分析計を用いた。また, O₂ガスの分析にはTaylor Servomex製OA250型O₂分析計を用いた。

1.3 吸収装置と操作

使用した装置と操作は第1章1節と同様である。吸収液の調製は窒素雰囲気で行なった。実験条件はガス流量1ℓ/min, 吸収液200ml, NO濃度97~1000ppm, SO₂濃度500ppm, CO₂濃度13%, 吸収液としてはFeSO₄濃度を0.001~0.12mol/ℓ, edta濃度を0.001~0.04mol/ℓ, MgSO₃濃度を0~2.2wt%の範囲で変化させて用いた。実験温度は30~70℃である。

1.4 ガス境膜物質移動係数, 液境膜物質移動

係数の測定法

本研究に用いた吸収器の特性であるガス境膜物質移動係数 k_G と液境膜物質移動係数 k_L を30℃, 半回分式で次の方法によって測定した。まず, ガス境膜容量係数を窒素で4~9.2%に希釈したSO₂を2~4規定の水酸化ナトリウム水溶液に吸収させ, Eq. (1)により算出した。

$$N_{SO_2} \cdot a = k_G \cdot a \cdot p_{1m, SO_2} \quad (1)$$

ここに, $N_{SO_2} \cdot a$: SO₂の吸収速度(g-mol/cm³·sec)

$k_G \cdot a$: ガス境膜容量係数(g-mol/cm³·sec·atm)

p_{1m, SO_2} : 吸収器入口と出口のSO₂分圧の対数平均値(atm)である。

SO₂の吸収はガス境膜抵抗支配下で進行することを確かめた。 $N_{SO_2} \cdot a$ は, 吸収器入口と出口のSO₂濃度をそれぞれ沃素法, SO₂濃度計を用いて測定し, これらの濃度差とガス流量とから求めた。また, 別に, 銅イオンを触媒としてNa₂SO₃の酸素(または空気)酸化を行ない, 加藤ら⁶⁾の物質移動係数に関する実験式を用いて気液界面積 a (cm²/cm³)を求め, 前述の $k_G a$ と a とからSO₂-N₂系のガス境膜物質移動係数 k_G (g-mol/cm²·sec·atm)を求めた。一方, k_L については純二酸化炭素の蒸留水中への物理吸収実験から $k_L^0 \cdot a$ を求め⁷⁾, $k_L^0 a$ と a からCO₂-H₂O系の液境膜物質移動係数 k_L^0 (cm/sec)を算出した。

1.5 NOの吸収速度

NOの吸収速度 N_A は吸収器入口と出口のガス中のNO濃度差と供給ガス流量とから求めた。吸収器出口のNO濃度は実験開始後約10分以上を経たのち一定となったので, この時点の出口濃度を採用した。反応係数 β はEqs.(2), (3)から算出した。

$$\beta = k_L / k_L^0 \quad (2)$$

$$N_A = \frac{p_{A1} \cdot m}{1/k_G + H/k_L} \quad (3)$$

ただし, $p_{A1} \cdot m = H \cdot A_i$ (4)
ここに, N_A : NOの吸収速度(g-mol/cm²·sec), k_L : 反応を伴う場合の液境膜物質移動係数(cm/sec), k_L^0 : 反応を伴わない場合の液境膜物質移動係数(cm/sec), $p_{A1} \cdot m$: NOの吸収器入口, 出口の対数平均分圧(atm), H : ヘンリー定数(atm·cm³/g-mol), A_i : 液中のNOの濃度(g-mol/cm³)である。

2. 実験結果と考察

2・1 Fe(II)-edta系吸収液へのMgSO₃添加効果

第一鉄, Fe(II)とedtaのモル比が1:1の水溶液は希薄NOを迅速に, 可逆的に吸収することが知られている^{8), 9)}が, 吸収液中のedta濃度が比較的低い場合には液相中のNO平衡濃度も低く, Fig. 1-8の(1)に示すようにNO除去率は時間の経過とともに低下する。また, 供給ガス中にO₂が共存すると, Fig. 1-8の(2)に示すように, 一旦吸収されたNOは再び放出される。これを改善するために, 前節と同様この吸収液に水酸化マグネシウム, 炭酸マグネシウム, 亜硫酸マグネシウム, ドロマイト, 炭酸カルシウム, 亜硫酸カルシウムを添加してその効果を調べた。その結果, いずれの化合物においてもNOの初期除去率は高くなるが, その大部分は高除去率持続の効果にとぼしく, MgSO₃のみがFig. 1-8の(4)~(6)に示すようなNO吸収の持続効果を示した。また, MgSO₃添加の効果は後述するように吸収液調製法の影響を強く受けることが明らかになった。なお, 亜硫酸カルシウム(CaSO₃)の効果はFig. 1-8(3)に示したように極めて小さかった。このことはMgSO₃の溶解度(30°Cで7.14gr/ℓ H₂O)に比べてCaSO₃の溶解度(30°Cで0.049gr/ℓ H₂O)がさらに低いことによるためと考えられる。

2・1・1 吸収液調製法の影響

Fe(II)-edta-MgSO₃からなる吸収液の調製方法を変えた場合のNO除去率と時間の関係を示したのがFig. 1-8の(4)~(6)である。すなわち, Fig. 1-8の(4)はイオン交換水にedta, FeSO₄を順次溶解し, MgSO₃を加えて窒素雰囲気中で十分攪拌したのち, たちちに吸収実験を行なった場合の結果であり, 同図中の(5)は, まず, edtaを溶解したのちMgSO₃を加え, 窒素雰囲気中で十分攪拌し, 容器に密栓をして1~2時間室温に放置し, 最後にFeSO₄を加えて吸収を行なった場合の結果である。また, 同図中の(6)はMgSO₃をイオン交換水に懸濁させ, 密栓して24時間以上室温に放置したのち, これにedtaを加えて溶解し, FeSO₄を加えてよく混合してから吸収実験を行なった場合の結果である。図示の結果から, (6)の調製法は吸収液のNO吸収能を著しく高めるが, (5), (4)の順にMgSO₃の添加効果は減少している。(5)の調製法ではNOの吸収能の再現性が悪く, 吸収能はか

なり変動した。(6)の調製法において, MgSO₃懸濁液にedtaを加えることによってMgSO₃の溶解度が増加する。これはedtaの溶解によって溶液が酸性になり, MgSO₃の溶解が促進されること, また, 赤外吸収スペクトル観測によればマグネシウムイオンがedtaに配位している¹⁰⁾ことから錯形成によってMgSO₃の溶解が促進されるためと考えられる。前述(5)と(6)の調製法の違いは水和条件にあることから, 結局, MgSO₃の水和を促進させることがその添加効果を高める要因であることがわかる。なお, 前述(6)の調製方法において, MgSO₃, edtaにFeSO₄を加えた場合のedta-Mgとedta-Fe(II)の存在割合は両キレート化合物の赤外吸収スペクトルの波数(1600cm⁻¹)¹⁰⁾が重なるために明らかではないが, 錯生成定数の大きさ¹¹⁾から判断すればedta-Mgは殆んど存在していないものと考えられる。

2・1・2 吸収液のpHおよびMgSO₃濃度の影響

本章第1節で明らかにしたように, Fe(II)-edta-MgSO₃系懸濁液中の各成分濃度によってNO除去率は変化し, Fe(II), edta濃度に最適の範囲がある。Fe(II), edtaの添加量を過大にすると, 吸収液のpHが低下した。また, MgSO₃の添加量を増すとpHが増加する傾向を示した。本章第1節のFig. 1-7に対応する条件で, 吸収液のpHを測定し, Fig. 1-9に示した。両図の結果から,

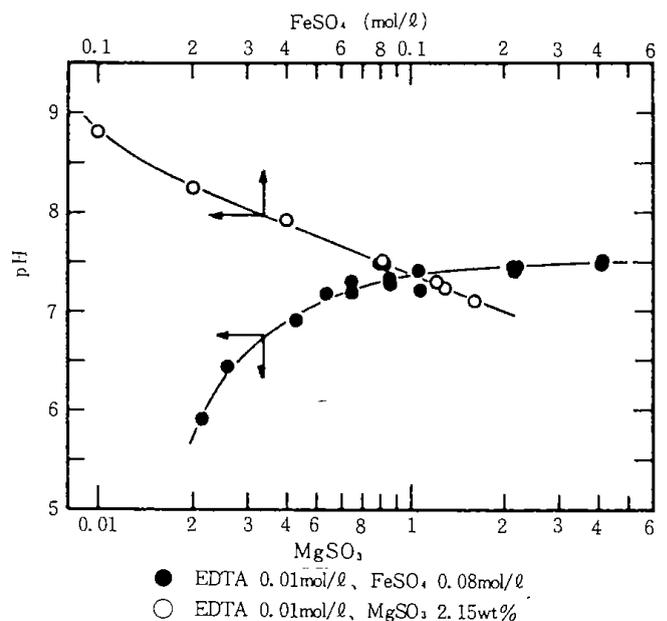
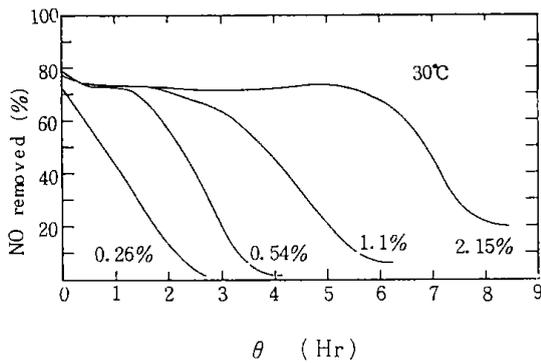


Fig. 1-9 Effects of concentration of MgSO₃ and FeSO₄ on pH in the absorbing liquid of Fe(II)-edta-MgSO₃ system



edta 0.01 mol/l, FeSO₄ 0.08 mol/l
 NO 516~565 ppm, SO₂ 483~540 ppm, CO₂ 13%
 O₂ 4~4.3%, N₂ balance

Fig. 1-10 Removal efficiency of NO by absorbent at various amount of MgSO₃

pHが7から8.8の間では、NO除去率におよぼすpHの影響が小さいことがわかる。

Fig. 1-10に、NO除去率の時間経過におよぼすMgSO₃添加量の影響を示した。同図は、MgSO₃の添加量によってNO除去率にほとんど変化は見られないが、NOの高除去率を維持する時間はMgSO₃添加量を増すことによって延長されることを示している。吸収液中のMgSO₃が0.65 wt%以下では溶解しているが、この濃度を越えるとMgSO₃は懸濁状となっている。したがって、本吸収液中でのNOとMgSO₃との反応は気・液・固反応と考えられるが、図示の結果から、MgSO₃の溶解速度がNO吸収反応の律速条件とはならないことを示している。

2.2 NOの反応吸収

MgSO₃を十分水和させて調製したFe(II)-edta-MgSO₃系吸収液によるNOの吸収実験から反応吸収理論に基づいてNOの吸収機構などの検討を行なう。まず、そのために必要な吸収器の物質移動係数、物性値の推算法について述べる。

2.2.1 物質移動係数と物性値の推算

30°Cにおいて、N₂で希釈したSO₂のNaOH水溶液による吸収実験から求めたガス境膜物質移動係数 k_{G, SO_2-N_2} は、ガス流量 V_G が13から20 ml/secの範囲では V_G に関係なく、 $k_{G, SO_2-N_2} = 6.00 \times 10^{-5}$ (mol/cm²·sec·atm)であった。また、CO₂-H₂O系の物理吸収実験から得られた液境膜物質移動係数は、 V_G が8から22 ml/secの範囲で、 $k_{L, CO_2-H_2O} = 1.05 \times 10^{-2} V_G^{0.14}$ (cm/sec)で表わされた。そこで、N₂で希釈されたNOに対する k_G, k_L の値は、

30°Cにおける実測値をもとにして、それぞれEqs. (5), (6)によって補正した。

$$k_G = k_{G, SO_2-N_2} (D_{G, NO-N_2} / D_{G, SO_2-N_2})^{0.5} \quad (5)$$

$$k_L = k_{L, CO_2-H_2O} (D_{L, NO-N_2} / D_{L, CO_2-H_2O})^{0.5} \quad (6)$$

ここに、 $D_{G, NO-N_2}, D_{G, SO_2-N_2}$ はそれぞれN₂気流中のNO, SO₂の気相拡散係数(cm²/sec)であるが、これらをHirshfelderらの式¹²⁾より推算した。

$D_{L, NO-N_2}, D_{L, CO_2-H_2O}$ はそれぞれNO, CO₂の液相拡散係数(cm²/sec)である。 $D_{L, NO-N_2}$ としてはWisemanらの値¹³⁾にStokes-Einsteinの式に基づく粘度補正を施した値を用いた。吸収液の粘度としては、吸収懸濁液を攪拌して所定の温度で溶解し、静置後の上澄液を採集してこれを一旦冷却したのち再溶解した試料をウッペロー粘度計を用いて実測した。なお、試料の調整にあたっては窒素雰囲気で行なったが、粘度測定時には少量の塩酸を加えてpHを約3としてFe(II)の酸化を抑制した。

D_{L, CO_2-H_2O} としてはThomasらの値¹⁴⁾を用いた。

Fe-edtaの液相拡散係数はWilk-Changの式¹⁵⁾により推算した。ただし、Fe-edtaの分子容の推定に当たって、Feの原子容の値が見あたらないので、Feの項を考慮しなかった。

吸収液中へのNOの溶解度 A_i (g-mol/cm³)は恩田ら¹⁶⁾の混合塩類水溶液に対するガス溶解度の推算法により、Eq.(7)~Eq.(11)を用いて推算した。

$$\frac{A_i}{A_{i,w}} = 10^{-(k_i \zeta_i + k_i I_i)} = 10^{-(k_i \zeta_i + k_i I_i)} = 10^{-k_i I} \quad (7)$$

$$\zeta_i = I_i / I \quad (8)$$

$$I_i = \frac{(Z_{ai})^2 C_{ai} + Z_{ai} C_{ai}}{2} \quad (9)$$

$$k_1 = x_g(\text{NO}) + x_c(\text{Fe}^{2+}) + x_a(\text{SO}_3^{2-}) \quad (10)$$

$$k_2 = x_g(\text{NO}) + x_c(\text{Mg}^{2+}) + x_a(\text{SO}_3^{2-}) \quad (11)$$

ここに、 $A_{i,w}$ はNOの純水中の溶解度(g-mol/cm³)であり、文献値¹⁷⁾を用いた。 k_1, k_2 は塩類効果係数、 z_{ai} は陰イオンの原子価、 C_{ai} は陰イオン濃度である。 $x_g(\text{NO})$ としては25°Cにおける値0.1825¹⁸⁾を用い、この値は温度に無関係であるとした。Eqs.(10), (11)中の他の係数は文献値¹⁹⁾を用いた。なお、NOの溶解度におよぼすFe(II)-edtaの影響については文献値もないので、 $x_c(\text{Fe}^{2+})$ の値で代替した。また、Eq.(9)の I_i の算出に当たっては、吸収液中の所定温度における $\text{SO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{-}$ 飽和濃度をそれぞれ塩化バリウムを用いる重量法²⁰⁾、強酸性条件下で加温し生成するSO₂を窒素で曝気し、

Table 1-1 Physical properties of NO-FeSO₄-edta-MgSO₃ system

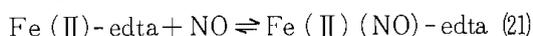
No.	Temp (°C)	liquid concentration [FeSO ₄] ($\frac{\text{g-mol}}{\text{cm}^3}$)	concentration [edta] ($\frac{\text{g-mol}}{\text{cm}^3}$)	[MgSO ₃] (wt%)	ρ ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)	$\mu \times 10^2$ (poise)	$H \times 10^{-5}$ ($\frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{g-mol}}$)	$D_A \times 10^5$ ($\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$)	$\sqrt{D_B/D_A}$ (-)	$k_L \times 10^5$ ($\frac{\text{g-mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}}$)	$k_L^0 \times 10^2$ ($\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$)
1	30	1.0x10 ⁻⁶	1.0x10 ⁻⁶	2.15	1.010	0.853	6.05	3.84	0.409	7.59	2.06
2	30	5.0x10 ⁻⁶	5.0x10 ⁻⁶	2.15	1.011	0.855	6.10	3.83	0.410	7.59	2.05
3	30	7.5x10 ⁻⁶	7.5x10 ⁻⁶	2.15	1.011	0.855	6.13	3.83	0.410	7.59	2.05
4	30	1.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁵	2.15	1.012	0.859	6.15	3.82	0.410	7.59	2.05
5	30	8.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁵	2.15	1.020	0.879	6.95	3.61	0.422	7.59	1.99
6	30	2.0x10 ⁻⁵	2.0x10 ⁻⁵	2.15	1.017	0.880	6.15	3.78	0.412	7.59	2.04
7	30	4.0x10 ⁻⁵	4.0x10 ⁻⁵	2.15	1.024	0.910	6.47	3.71	0.416	7.59	2.02
8	50	4.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁵	2.15	1.010	0.611	8.42	8.38	0.286	8.04	3.02
9	50	1.2x10 ⁻⁴	1.0x10 ⁻⁵	0.86	1.010	0.601	8.43	8.54	0.283	8.05	3.05
10	60	4.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁵	2.15	1.006	0.520	9.47	12.3	0.240	8.24	3.68
11	60	1.2x10 ⁻⁴	1.0x10 ⁻⁵	0.86	1.005	0.511	9.11	12.5	0.238	8.24	3.71
12	70	4.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻⁵	2.15	1.004	0.460	9.96	16.6	0.210	8.46	4.27
13	70	1.2x10 ⁻⁴	1.0x10 ⁻⁵	0.86	1.003	0.452	9.89	16.9	0.208	8.46	4.31

ρ, μ : density, viscosity of absorbing liquid, respectively, H : Henry's law constant, D_A, D_B : liquid-phase diffusivity of NO, Fe(II)-edta, respectively, k_L, k_L^0 : mass transfer coefficient for gas-film, liquid-film, respectively

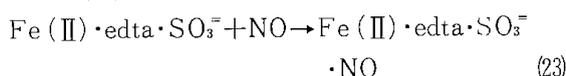
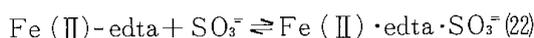
これを沃素溶液で捕集する方法によって定量した。各実験条件に対応する諸物性値を Table 1-1 に示した。

2・2・2 反応吸収機構

Fe(II)とedtaの濃度比が1対1の錯化合物はNOとEq.(21)のように可逆的に反応する^{8), 9)}。



寺本ら⁹⁾はNOと、Fe(II)-edtaにNa₂SO₃を加えた混合水溶液との反応はEqs.(22), (23)のように進行するとしている。



また、Eq.(23)中の配位NOは時間が経過するにつれてNa₂SO₃によって還元され、一酸化二窒素(N₂O)ならびにスルファミン酸塩類⁸⁾が生成すると推定している。

本研究におけるFe(II)-edta-MgSO₃系吸収液によってもNOの吸収に伴ないN₂Oが生成し、また、イミドスルフォン酸塩類の生成も認められる¹⁰⁾ことから、本吸収液とNOの反応過程もEqs.(22), (23)を経て進行するものと考えられる。したがって、NOの吸収速度としてはEq.(23)にもとづく不可逆反応の吸収速度を測定することになる。

さて、NOの吸収速度 N_A とNOの平均分圧とから総括物質移動抵抗 $1/K_G (= p_{A, m}/N_A)$ を求め、これに対するガス境膜物質移動抵抗 $1/k_G$ の割合

を求めたところ、5.1~27.5%であったのでEqs.(2), (3)によって反応係数 β を求め、以下の諸式に基づいて実験結果の解析を行うことにする。

化学反応を伴うガス吸収理論によれば、溶解ガスに関して m 次、液中反応溶質に関して n 次の(m, n)次不可逆反応、 $A + \nu B \rightarrow P$ (products)を伴うガス吸収の反応係数 β は、反応溶質 B の液本体濃度 B_0 を含む無次元数 γ, q と、Eq.(26)で表わされる反応溶質 B と溶解ガス A の液相拡散係数比 γ の関数として与えられる(浸透説の場合)。そして、

$$\gamma = \sqrt{\left(\frac{2}{m+1}\right) k_{m,n} D_A A_i^{m-1} B_0^n / k_L^0} \quad (24)$$

$$q = B_0 / \nu A_i \quad (25)$$

$$r = \sqrt{D_B / D_A} \quad (26)$$

その近似理論解はEq.(27)からEq.(29)で与えられている²¹⁾。

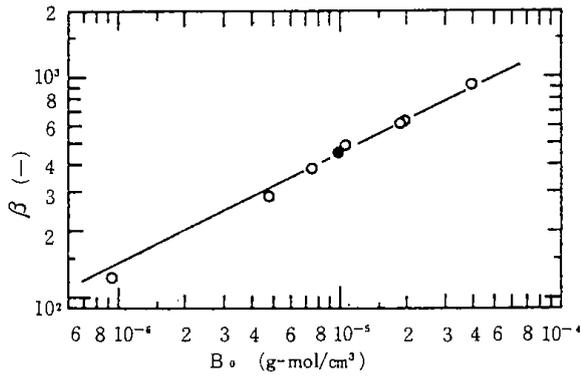
$$\beta = [\gamma \eta + (\pi/8 \gamma \eta)] \text{erf}(2 \gamma \eta / \sqrt{\pi}) + 1/2 \exp(-4 \gamma^2 \eta^2 / \pi) \quad (27)$$

$$\eta = \{(\beta_\infty - \beta) / (\beta_\infty - 1)\}^{n/2} \quad (28)$$

$$\beta_\infty = 1/r + rq \quad (29)$$

ここに、 ν は A の1molと反応する B のモル数で、本反応系では $\nu = 1$ である。 $k_{m,n}$ は(m, n)次反応の速度定数、 β_∞ は瞬間反応吸収の β である。また、反応溶質濃度 B_0 を含まない無次元数 α を用いれば、 α と γ, β_∞ の関係はEq.(30)で表わされる²²⁾。

$$\alpha = \{(2/m+1) k_{m,n} D_A (D_A/D_B)^{n/2} \nu^n A_i^{m+n-1} / k_L^0\} = \gamma^2 / (\beta_\infty - 1/r)^n \quad (30)$$



gas system : NO-N ₂	
liquid concentration	A _i × 10 ¹⁰ (g-mol/cm ³)
No. 1 (9.5 × 10 ⁻⁷ g-mol/cm ³)	6.11
No. 2 (4.8 × 10 ⁻⁶ ")	4.69
No. 3	4.40
○ No. 4 (1.05 × 10 ⁻⁵ ")	3.72
No. 6 (1.9 × 10 ⁻⁵ ")	3.33
No. 6	3.48
No. 7	2.81
gas system : NO-SO ₂ -O ₂ -CO ₂ -N ₂	
● No. 5	4.40

Fig. 1-11 Relation between β and Fe(II)-edta chelate concentration B_0

したがって β と実験条件、物性値とから β_∞ を求め、 m 、 n の値を仮定してEq. (27)からEq. (30)を用い、答試法によって実測値に合致する γ または α の値を求めることによって反応次数を決定することができる。

2・2・3 Fe(II)-edta濃度の影響

反応係数 β と吸収液中のFe(II)-edta濃度(B_0)の関係をFig. 1-11に示した。なお、同図中で、edta濃度に対するFeSO₄濃度が大きい場合には、Fe(II)-edta錯体の濃度がedta濃度に等しいとして表わしてある。このことは、Fig. 1-7の結果からNO除去率が濃度比[Fe(II)]/[edta]=1近傍で最大値を示していること、ならびに、FeSO₄水溶液によるNOの吸収速度がFeSO₄-edta-MgSO₃系によるそれに比べて約2桁小さかったことから妥当と思われる。同図から、 β は B_0 のほぼ0.5乗に比例して増加している。今、Fig. 1-11のデータから、 $n=1$ を仮定して γ を求め、 $\gamma \cdot k_L^2 / \sqrt{D_A}$ 対 B_0 の関係として点綴し、Fig. 1-12に示した。同図の結果から、 $\gamma \cdot k_L^2 / \sqrt{D_A}$ は B_0 の0.5乗に比例して増加している。また、同図に図示のデータのNOの気液界面濃度 A_i は 2.81×10^{-10} から6.11

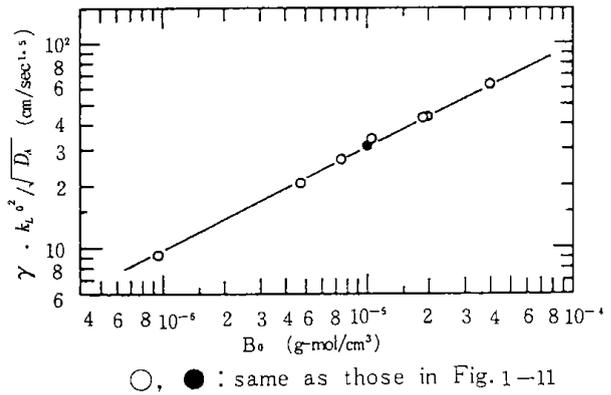
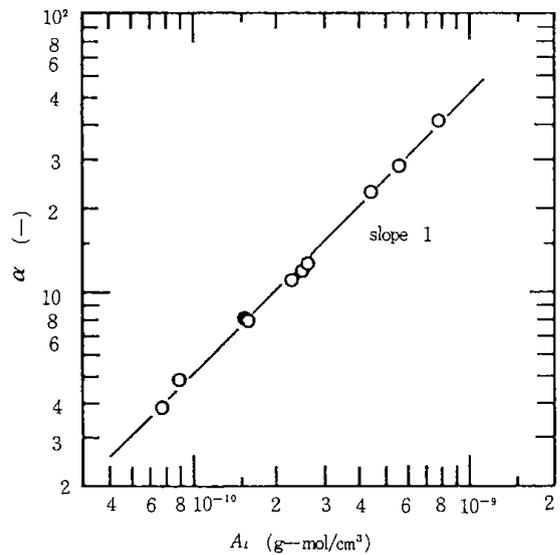


Fig. 1-12 Relation between $\gamma \cdot k_L^2 / \sqrt{D_A}$ and Fe(II)-edta chelate concentration B_0



Gas system : NO-SO₂-O₂-CO₂-N₂

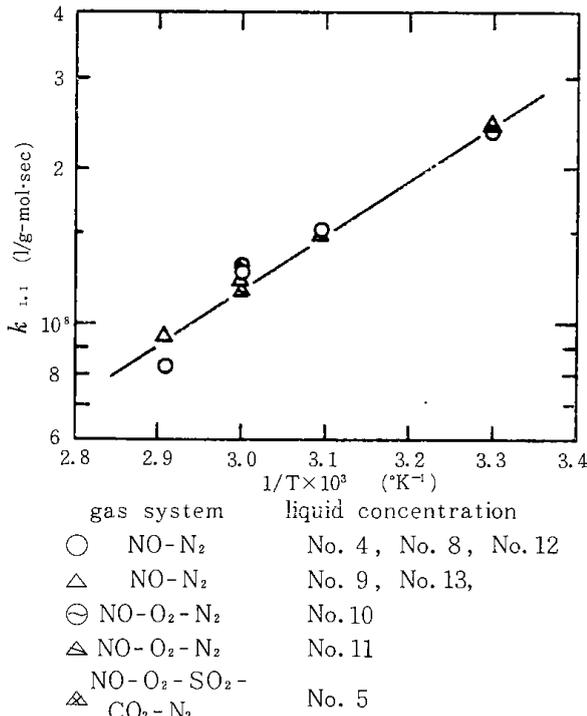
The gas fed : NO=100-1002ppm, SO₂=460ppm ppm, O₂=4.0%, CO₂=13.0%, N₂ balance
Liquid concentration : No. 5

Fig. 1-13 Relation between α and NO concentration A_i liquid

$\times 10^{-10}$ (g-mol/cm³)の範囲にあり一定ではないが、図示の結果に A_i の影響が現われていない。これらの結果とEq. (24)の関係から、もし A_i に関する次数、 $m=1$ ならば $n=1$ となり、 n に関する前述の仮定が妥当であることになる。

2・2・4 NOの気液界面濃度の影響

NOの気液界面濃度 A_i に関する反応次数を確かめるため、NO濃度のみを変化させ、他の実験条件、操作条件を一定とした場合の吸収実験から β を求め、液相濃度 B_0 を含まない無次元数 α を算出し、 α と A_i の関係をFig. 1-13示した。図示の結果か



The gas fed: NO=493ppm, O₂=4.2%

Fig. 1-14 Arrhenius plot of $k_{1,1}$

ら、 α は A_i の一次に比例している。 α に関するEq. (30)の関係から $m+n-1=1$, すなわち、 $m=1$ となり B_0 に関する結果と一致している。なお、 B_0 , A_i に関する他の次数の理論式と実験結果との比較も行ったが、実験結果を矛盾なく説明することはできなかった。したがって、NOとFe(II)-edta-MgSO₃系吸収液との反応はNOに関して一次、Fe(II)-edtaに関して一次の反応である。

2・2・5 反応速度定数

反応温度を30℃から70℃まで変化させたNOの吸収実験から β を求め、前述の方法によって α を求め、実験条件と物性値とから反応速度定数 $k_{1,1}$ を算出し、 $k_{1,1}$ と $1/T$ の関係をFig. 1-14に示した。図示の結果から、気相成分としてNO以外に、通常の燃焼排ガス中に含まれる程度の濃度のO₂, SO₂, CO₂を同伴させた場合の速度定数はNO-N₂系のガスを用いた場合の値とあまり変わらなかった。また、吸収液としてedta濃度を一定とし、FeSO₄およびMgSO₃の添加濃度を変えた場合の速度定数の間にも大きな差は認められなかった。これらの結果は実験範囲内で、Fig. 1-7, 1-10に同示の傾向とも一致している。Fig. 1-14の関係から、活性化エネルギー E は-4.87Kcal/molとなり、負の値となった。反応速度定数 $k_{1,1}$ (1/g-mol·

sec)はEq. (31)で表わされる。

$$k_{1,1} = 7.49 \times 10^4 \exp(4867/RT) \quad (31)$$

寺本ら⁹⁾はNOとFe(II)-edta-Na₂SO₃系吸収液の反応速度定数として 1.4×10^8 l/g-mol·sec (25℃)を得ている。本反応系の25℃における速度定数はEq. (31)より 2.77×10^8 l/g-mol·secとなり、異なる亜硫酸塩を用いた場合においても両者の速度定数に大きな差は認められない。

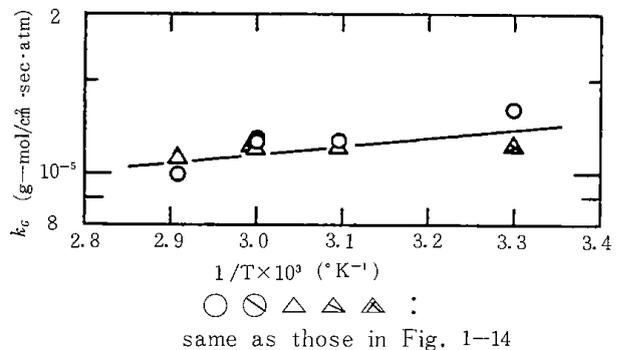
次に、活性化エネルギーについて検討する。本実験条件下では $\gamma > 2$, $\beta_{\infty} > 10\gamma$ の条件²³⁾をほぼ満足しているので $\beta = \gamma$ とおける。したがってEqs. (2), (3)より、総括物質移動抵抗 $1/K_G$ はEq. (32)となる。

$$1/K_G = 1/k_G + H/\sqrt{k_{1,1} D_A B_0} \quad (32)$$

$B_0 = 0.01$ mol/lの条件下では $1/K_G$ に対する $1/k_G$ の割合は約15%であったが、 $1/k_G$ の活性エネルギー(0.54Kcal/mol)が小さいのでEq. (32)で $1/k_G$ を無視して、 $1/K_G = H/\sqrt{k_{1,1} D_A B_0}$ と近似すれば、総括の活性化エネルギー E_{overall} は近似的にEq. (33)で表わせる²⁴⁾。

$$E_{\text{overall}} = 0.5(E + E_D) - E_H \quad (33)$$

ここに、 E_D , E_H はそれぞれ拡散および溶解の(ヘンリー定数の温度依存性から求められる見かけの)活性化エネルギーで、その値はそれぞれ7.96Kcal/mol, 1.86Kcal/molであった。Eq. (32)より $E_{\text{overall}} = -0.31$ Kcal/molとなる。一方、30℃から70℃まで温度を変化させた吸収実験より求めた総括物質移動係数 K_G と温度との関係をFig. 1-15に示した。同図の関係から $E_{\text{overall}} = -0.66$ Kcal/molが得られ、実測値と計算値とはほぼ一致している。



FFig. 1-15 Arrhenius plot of K_G

結言

Fe(II), edtaにマグネシウム, カルシウム化合

物を添加した懸濁状水溶液による希薄 NO の吸収除去実験を行い、添加剤として MgSO_3 が NO 除去の持続効果を持つことを見出した。この効果は吸収液調製方法によって異なったが、 MgSO_3 を水に十分なじませる方法によって MgSO_3 の溶解速度は NO 除去の律速条件とはならず、 MgSO_3 の添加効果は大幅に増大した。

NO 除去率と吸収液の pH との関係について検討した結果、pH が 7 から 8.8 の間では、NO 除去率は pH に依存しないことがわかった。

懸濁状の Fe (II), edta, MgSO_3 混合水溶液による NO 吸収実験から NO の吸収速度を求め、これを (m , n) 次反応吸収理論に基づいて解析した。NO と Fe (II)-edta- MgSO_3 混合溶液との反応は、NO, Fe (II)-edta 錯体に関してともに一次の (1, 1) 次反応であることがわかり、反応速度定数として Eq. (31) を得た。反応速度定数に対する共存ガスとしての SO_2 , O_2 , CO_2 の影響ならびに吸収液調製時の濃度比, $[\text{Fe}(\text{II})]/[\text{edta}] > 1$ の場合の Fe (II) 濃度, また、 MgSO_3 の添加濃度の影響はほとんど認められなかった。なお、本反応系の速度定数は Fe (II)-edta- Na_2SO_3 系吸収液における既応の値に近い値となった。

Literature cited

- 1) Yamada, S., T. Watanabe and H. Uchiyama: *Ishikawa Harimagihō*, **16**, 18(1976), **17**, 119 (1977)
- 2) Atsukawa, M., N. Shinoda, Y. Kamimura and Y. Ikuta: *Mitsubishi Technical Bulletin*, No. 123 (197)
- 3) Hori, K., Y. Taguchi, S. Niwa, K. Kodama, S. Tominaga, M. Yamada, H. Itoh and S. Tatsumi: *Kawasaki Gihō*, **61**, 16(1976), **63**, 161 (1977)
- 4) Hattori, H., M. Kawai, K. Miyajima, T. Sakano, F. Kan, A. Saito, T. Ishikawa and K. Kanno: *Kogai*, **12**, 27(1977), **13**, 35(1978)
- 5) Tanaka, T., M. Koizumi and Y. Ishihara: *Denryoku Chyukun Hōkoku*, No. 74031
- 6) Kato, Y. and S. Morita: *Kagaku, kōgaku* **26**, 1134(1962)
- 7) Kataoka, H. and T. Miyauchi: *Kagaku Kōgaku*, **30**, 409 (1966)
- 8) Tanaka, T., M. Koizumi and Y. Ishihara: *Denryoku Chyukun Hōkoku*, No. 25017 (1976)
- 9) Teramoto, M. S. Hiramine, Y. Shimada, Y. Sugimoto and H. Teranishi: *J. Chem. Eng. Japan*, **11**, 450 (1978)
- 10) Hino, M., T. Fukuda, J. Nitta and Y. Hirama: Preprint of the Meeting of the Hokkaido Branch of the Chemical Society of Japan, Sapporo, February, 1979, 2 B11
- 11) Nippon Kagakukaihen, "Saku Keisei Hanno", p. 412, Maruzen (1974)
- 12) Hirschfelder, J. O., F. Curtiss and R. B. Bird, "Molecular Theory of Gas and Liquid", John Wiley & Sons, New York (1954)
- 13) Wise, D. L. and G. Houghton: *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 1211(1968)
- 14) Thomas, W. J. and M. J. Adams: *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 668 (1965)
- 15) Wilke, C. R. and P. Chang: *AICHE J.*, **1**, 264 (1955)
- 16) Onda, K., E. Sada, T. Kobayashi, S. Kito and K. Ito: *J. Chem. Eng. Japan*, **3**, 137 (1970)
- 17) Linke, W. F. and A. Seidell: "Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds", vol. II, p. 790, American Chemical Society (1965)
- 18) Sada, E. H. Kumazawa, N. Yanakawa, L. Kudo and T. Kondo: *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 1171(1977)
- 19) Onda, K., E. Sada, T. Kobayashi, S. Kito and K. Ito: *J. Chem. Eng. Japan*, **3**, 18(1970)
- 20) Nippon Kagakukaihen, Shinjikkenkagakukoza 9, "Bunsekikagaku [I]"; p. 215, Maruzen (1976)
- 21) Hikita, H. and S. Asai: *Kagaku Kōgaku*, **27**, 823 (1963)
- 22) Hikita, H. and H. Ishikawa: *Kagaku Kōgaku*, **37**, 1054(1973)
- 23) Kagaku Kōgakyokaihen, "Kagaku Kōgaku Benran"; p. 484, Maruzen (1968)
- 24) Teramoto, M., M. Ikeda and H. Teranishi: *Kagaku Kōgaku Ronbunshū*, **2**, 86(1976)

1.3 鉄(II)-エチレンジアミン四酢酸塩—亜硫酸マグネシウム系懸濁液の希薄一酸化窒素吸収能におよぼす諸因子の影響

池田光二・福田隆至・井戸川 清

緒言

著者らはさきにマグネシウムおよびカルシウム化合物の中で亜硫酸マグネシウムに、エチレンジアミン四酢酸塩、第一鉄を混合した吸収液が最もすぐれた一酸化窒素の吸収能を示すことを見出した。排煙ガス中の窒素酸化物の除去操作にこのような吸収剤を適用する際には、吸収剤の寿命時間を推定する必要がある。本吸収剤は三つの化合物を含む懸濁液であり、また、NO吸収能は吸収液調製法の影響も受けるために、既応の知見をもとにその吸収能力を推定することは困難である。

そこで、本吸収液によるNO除去率と吸収時間の関係を求め、NO除去能力の持続時間におよぼすNOおよび共存ガスの濃度、吸収液の濃度および温度の影響を明らかにした。

1. 実験

試薬としては硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、塩化第一鉄($\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)の二種類の特級試薬を

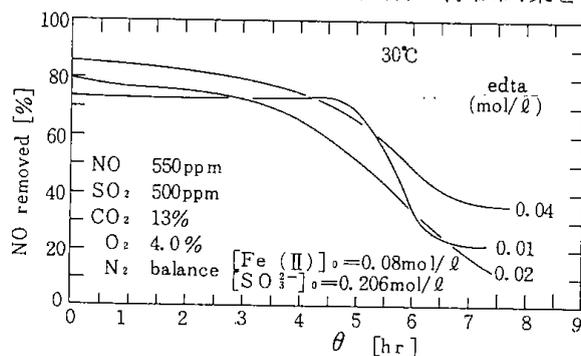


Fig. 1-16 The effect of edta concentration on absorption efficiency

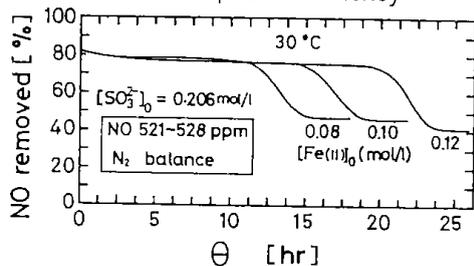


Fig. 1-17 The effect of the initial concentration of Fe(II)

用いたほかは第1章第2節と同一である。また、分析方法および吸収装置と操作(半回分式)も前節と同一であるので、その記述を省略する。なお、吸収液の調整は亜硫酸マグネシウム($\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)をあらかじめ水に十分にじませる方法によって行なった。使用した MgSO_3 の粒径は60メッシュ以下である。

2. 実験結果と考察

2.1 吸収液のNO吸収能力に影響を与える諸因子

Fig. 1-16に吸収液のエチレンジアミン四酢酸ニナトリウム塩(edta)の濃度を変えた場合のNO除去率と吸収時間の関係を示す。第一鉄Fe(II)とedtaの錯体濃度が大きい場合にはNOとの反応速度、すなわち、NOの除去率は大きくなるが、図示の結果から、edta濃度が高いほど吸収時間

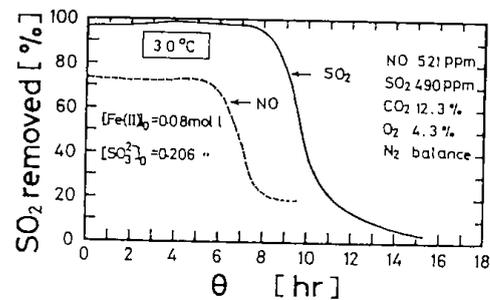


Fig. 1-18 The absorption efficiency of SO_2

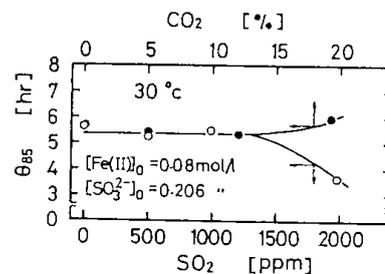


Fig. 1-19 The effect of SO_2 and CO_2 concentrations on the duration of absorption efficiency of NO

初期におけるNO除去率の減少速度も大きくなる傾向を示している。edta濃度が0.01mol/l程度の低濃度の場合、NOの初期高除去率の持続時間が延長されている。したがって、NOの初期高除去率の持続時間に着目すれば、edta濃度を必ずしも高くする必要がないことになる。以後の実験はedta濃度を0.01mol/lとして行なった。

Fig. 1-17に第一鉄の初濃度(吸収液調製時の添加濃度) $[Fe(II)]_0$ の影響を示す。同図から、NOの初期高除去率が持続される時間は $[Fe(II)]_0$ が大きいほど増加している。したがって、本吸収液では濃度比 $[Fe(II)]_0/[edta] > 1$ の条件、すなわち、第一鉄の不完全溶解条件においても、 $[Fe(II)]_0$ は吸収液の寿命時間に影響を与えている。

吸収液中で $MgSO_3$ も完完全全溶解条件にあるが、前節の結果からその添加濃度を高くするとNOの初期高除去率の持続時間が延長される。

後述するように、NOおよび共存する O_2 の濃度が高いほど吸収液の寿命時間は短くなる。また、NOと共存する SO_2 はFig. 1-18に示すように殆んど除去される。NOの初期高除去率の持続時間におよぼす SO_2 濃度の影響は、 SO_2 濃度が低い場合には現われないが、2000ppm程度の高濃度になるとNO吸収能を低下させるようになる。このことは、 SO_2 濃度が高くなることによって吸収液中の重亜硫酸の濃度が増加し、NOとの反応性が低下するために生じたと考えられる¹⁾。なお、 CO_2 はNO吸収能に殆んど影響を与えない。Fig. 1-19に、NOの除去率が初期除去率の85%になるまでの吸収時間 θ_{85} と SO_2 、 CO_2 濃度の関係を示した。

以上の結果から、吸収液のNO除去率の持続性に影響をおよぼす因子として、 $Fe(II)$ および $MgSO_3$ の初濃度、NOおよび O_2 の濃度をとりあげることにする。

2.2 吸収液のNO吸収能低下のタイプ

吸収液のNO吸収能力の低下の様子は二つに類別できる。すなわち、Fig. 1-20に見られるように、NO除去率が一旦低下した後、零となる場合と、その後も数10%の値を長時間持続する場合とである。前者をI型、後者をII型と呼ぶことにする。I型は吸収液中への $MgSO_3$ 添加量が少ない場合に現われ、II型はその量が多い場合に現われた。

赤外吸収スペクトルの観測結果²⁾から、NO- N_2 系のガスを用いた時にも硫酸イオンの増加が認め

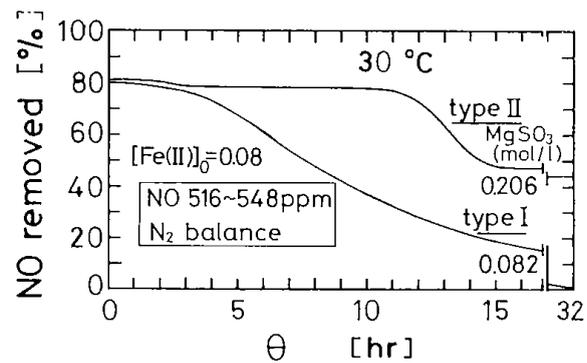


Fig. 1-20 The type of the decrease in absorption efficiency of NO

られ、第二鉄 $Fe(III)$ の生成も認められている。したがって、NOの吸収にともない $MgSO_3$ 、 $Fe(II)$ が消費される。また、濃度比 $[Fe(II)]_0/[edta] > 1$ の条件で、 $MgSO_3$ 添加量が多い程、NO吸収に伴って $Fe(II)$ の酸化量が増す傾向を認めている。さらに、 $Fe(III)$ -edtaにNOが配位しないこと²⁾から $Fe(III)$ の増加はNO吸収を促進しない。

これらの結果から、I型の挙動は吸収液中の亜硫酸塩が殆んど消費され、 $Fe(II)$ の大部分が酸化されることによって現われたものと考えられる。また、II型においては、 $MgSO_3$ は存在するが $MgSO_3$ の添加量が多い場合には $Fe(II)$ 酸化量も増加してNO除去率も低下し始める。その後、 $Fe(III)$ 濃度の増加に伴ない、亜硫酸による $Fe(III)$ の還元作用³⁾が支配的となり、NOの除去率が長時間持続したものと考えられる。このことはFig. 1-21に示すように、NO除去率が低下し始める時点で $Fe(II)$ を添加するとその除去率が回復することからも推測される。換言すればI型は SO_3^{2-} 欠乏型、II型は $Fe(II)$ 欠乏型と言えよう。したがって、 $MgSO_3$ または $Fe(II)$ のいずれか一方を過剰の状態にたもつことによって吸収液のNO吸収の持続時間におよぼすこれらの濃度の影響を知

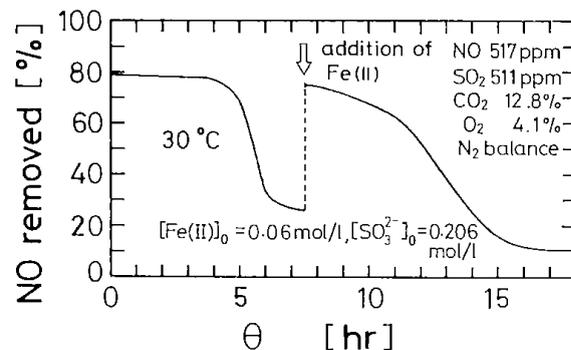


Fig. 1-21 The addition effect of $Fe(II)$ during absorption of NO

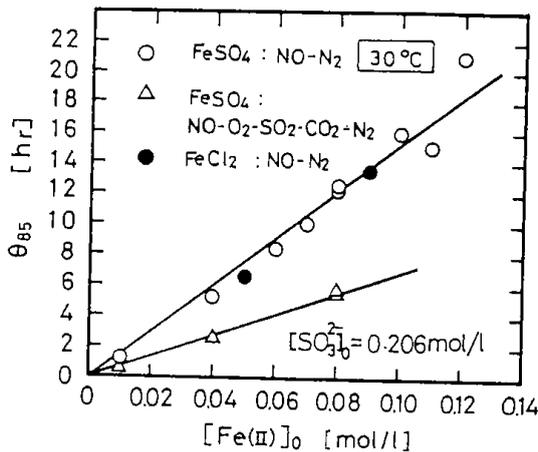


Fig. 1-22 Relation between θ_{85} and $[\text{Fe}(\text{II})]_0$

ることができる。

2.3 NO 吸収の持続時間

そこで、NO 除去率が初期除去率の 85% に低下するまでの時間 θ_{85} をもって、吸収液の持つ NO 吸収能の有効持続時間を定義した。この方法は、実用の操作において、吸収液の NO 吸収能力を評価する際に意味があると考えられる。前述の結果から、 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 MgSO_3 の添加濃度 (初濃度) が吸収液の寿命を規定することになるので、 θ_{85} とそれらの濃度の関係について検討する。

2.3.1 $\text{Fe}(\text{II})$ 欠乏型の場合

$\text{Fe}(\text{II})$ 欠乏型の条件では、 $[\text{Fe}(\text{II})]_0$ の変化に対応する NO 吸収の持続時間 θ の変化割合 $d\theta/d[\text{Fe}(\text{II})]_0$ は Eqs. (1) および (2) で表わすことができる。

$$d\theta/d[\text{Fe}(\text{II})]_0 = k_1 [\text{Fe}(\text{II})]_0^a P_{\text{NO}}^b \quad (1)$$

$$d\theta/d[\text{Fe}(\text{II})]_0 = k_1 [\text{Fe}(\text{II})]_0^a P_{\text{NO}}^b - k_2 [\text{Fe}(\text{II})]_0^c P_{\text{O}_2}^d \quad (2)$$

ただし、Eqs. (1), (2) はそれぞれ、ガス中に O_2 を含まない場合と O_2 が共存する場合の関係を表わしている。両式中で、 θ は時間 (hr)、 $[\text{Fe}(\text{II})]_0$ は初濃度 (mol/l)、 P_{NO} 、 P_{O_2} は分圧 (atm) である。両式の右辺では、ガス吸収過程で生成する第二鉄の亜硫酸塩による還元項を省略しているため、この影響は Eqs. (1), (2) のそれぞれ右辺、右辺第一項に含まれることになる。

吸収液の $[\text{Fe}(\text{II})]_0$ を変えた吸収実験からそれぞれの θ_{85} を求め、 θ_{85} と $[\text{Fe}(\text{II})]_0$ の関係を Fig. 1-22 に示した。図示の結果から、 θ_{85} はガスの組成によらず、 $\theta_{85} \propto [\text{Fe}(\text{II})]_0$ の関係が成立

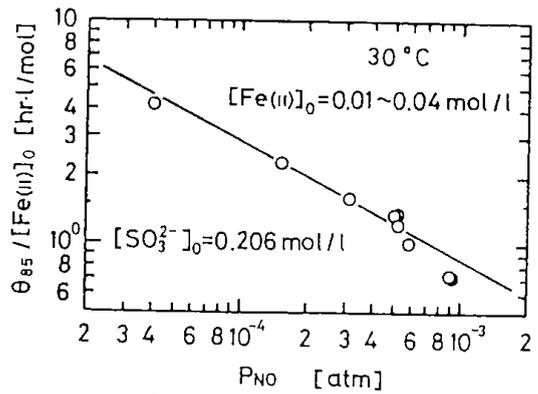


Fig. 1-23 Plot of $\theta_{85}/[\text{Fe}(\text{II})]_0$ vs. P_{NO}

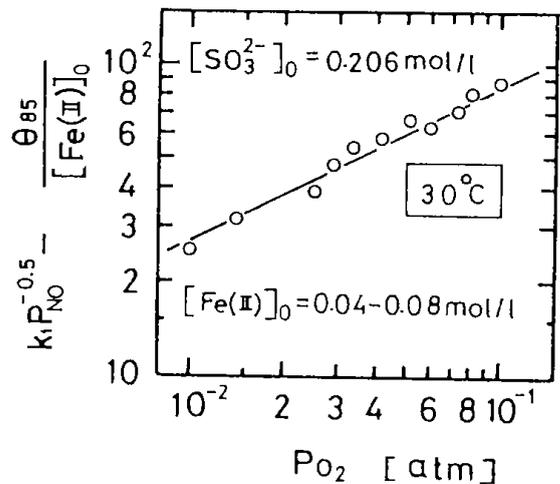


Fig. 1-24 Plot of $k_1 P_{\text{NO}}^{0.5} - \theta_{85}/[\text{Fe}(\text{II})]_0$ vs. P_{O_2}

している。また、同図から、両者の関係には第一鉄塩の種類 (FeSO_4 および FeCl_2) による影響は現われないこともわかる。したがって、Eq. (1) のべき数 a および Eq. (2) の a と c を零とおくことができる。Eq. (3) の条件を用いて Eq. (1) を積分すれば

$$\left. \begin{aligned} [\text{Fe}(\text{II})]_0 = 0 \text{ で } \theta = 0 \\ [\text{Fe}(\text{II})]_0 = [\text{Fe}(\text{II})]_0 \text{ で } \theta = \theta_{85} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Eq. (4) となる。

$$\theta_{85}/[\text{Fe}(\text{II})]_0 = k_1 P_{\text{NO}}^b \quad (4)$$

そこで、Eq. (4) の左辺の値を実測により求め、これらと P_{NO} との関係点を Fig. 1-23 に示した。同図の関係より、べき数 $b = -0.5$ および $k_1 = 2.8$ が求まる。

また、Eq. (3) の条件を用いて Eq. (2) を積分すれば、Eq. (5) が得られる。

$$k_1 P_{\text{NO}}^{0.5} - \theta_{85}/[\text{Fe}(\text{II})]_0 = k_2 P_{\text{O}_2}^d \quad (5)$$

そこで、NO- N_2 系の場合と同一の亜硫酸塩濃度を採用し、NO、 O_2 を含むガスの吸収実験から $\theta_{85}/[\text{Fe}(\text{II})]_0$ を求め、 $k_1 = 2.8$ を用いて Eq. (5)

の左辺の値を算出し、これらと P_{O_2} との関係点を綴り Fig. 1-24 に示した。図示の結果から、 $d=0.5$ が求まる。したがって、Eq. (5) は Eq. (5)' となる。

$$\theta_{ss} = (k_1 P_{NO}^{0.5} - k_2 P_{O_2}^{0.5}) [Fe(II)]_0 \quad (5)'$$

2.3.2 SO_3^{2-} 欠乏型の場合

SO_3^{2-} 欠乏型の条件では、 $[SO_3^{2-}]_0$ の変化に対応する吸収持続時間 θ の変化割合 $d\theta/d[SO_3^{2-}]_0$ は Eqs. (6), (7) で表わすことができる。

$$d\theta/d[SO_3^{2-}]_0 = k_3 [SO_3^{2-}]_0^e P_{NO}^f \quad (6)$$

$$d\theta/d[SO_3^{2-}]_0 = k_3 [SO_3^{2-}]_0^e P_{NO}^f - k_4 [SO_3^{2-}]_0^g P_{O_2}^h \quad (7)$$

ただし、Eqs. (6), (7) はそれぞれ、供給ガス中に O_2 を含まない場合、 O_2 を含む場合の関係を表わしている。両式中の $[SO_3^{2-}]_0$ は $MgSO_3$ の初濃度 (mol/l) を表わす。両式の右辺には、第二鉄の還元消費される亜硫酸の項を省略しているため、この影響は Eq. (6) の右辺または (7) の右辺第一項に含まれることになる。

吸収液の $MgSO_3$ の初濃度を変えた吸収実験から θ_{ss} を求め、 θ_{ss} と $[SO_3^{2-}]_0$ の関係を Fig. 1-25 に示した。図示の結果から、 $\theta_{ss} \propto [SO_3^{2-}]_0$ の関係が成立している。したがって、Eq. (6) のべき数 e および Eq. (7) の e と g を零とおくことができる。Eq. (8) の条件を用いて Eq. (6) を積分すれば、Eq. (9) が得られる。

$$\left. \begin{aligned} [SO_3^{2-}]_0 = 0 \text{ で } \theta &= \theta_{ss}^* \\ [SO_3^{2-}]_0 = [SO_3^{2-}]_0 \text{ で } \theta &= \theta_{ss} + \theta_{ss}^* \end{aligned} \right\} (8)$$

$$(\theta_{ss} - \theta_{ss}^*)/[SO_3^{2-}]_0 = k_3 P_{NO}^f \quad (9)$$

ここに、 θ_{ss}^* は吸収液中に $MgSO_3$ を添加しない場合の θ_{ss} の値である。Fig. 1-25 の結果から、

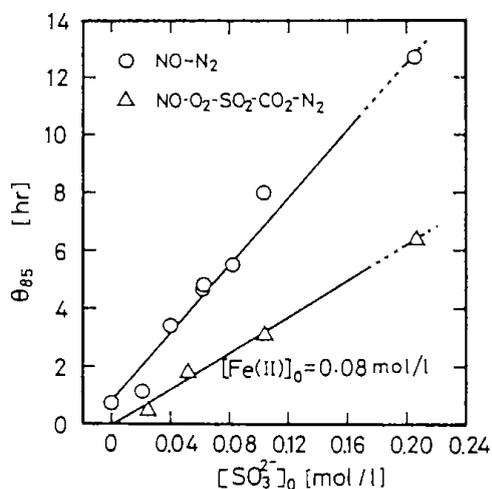


Fig. 1-25 Relation between θ_{ss} and $[SO_3^{2-}]_0$.

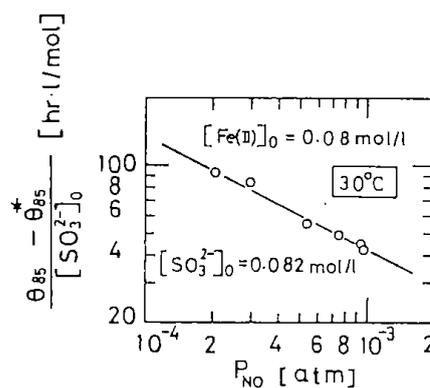


Fig. 1-26 Plot of $(\theta_{ss} - \theta_{ss}^*)/[SO_3^{2-}]_0$ vs. P_{NO}

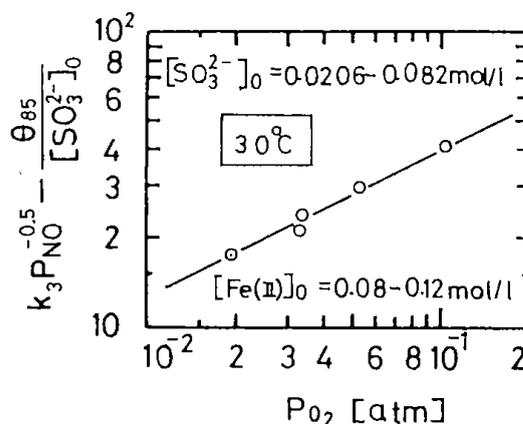


Fig. 1-27 Plot of $k_3 P_{NO}^f - \theta_{ss}/[SO_3^{2-}]_0$ vs. P_{O_2}

$NO-N_2$ 系のガスに対しては、 $30^\circ C$ で $\theta_{ss}^* = 0.9$ hr, また、 $NO-O_2-N_2$ 系のガスに対しては $\theta_{ss}^* \approx 0$ となる。Eq. (9) の左辺の値を実測により求め、これらの値と P_{NO} の関係を Fig. 1-26 に示した。図示の結果から、べき数 $f = -0.5$, $k_3 = 1.34$ が求まる。

同様にして、Eqs. (7), (8) から Eq. (10) が得られる。

$$k_3 P_{NO}^{0.5} - (\theta_{ss}/[SO_3^{2-}]_0) = k_4 P_{O_2}^h \quad (10)$$

そこで、 $NO-N_2$ 系の場合と同一の第一鉄濃度とし、 NO, O_2 を含むガスの吸収実験から $\theta_{ss}/[SO_3^{2-}]_0$ を求め、前述の方法で得られた k_3 の値を用いて Eq. (10) の左辺の値を算出し、これらと P_{O_2} との関係を Fig. 1-27 に示した。図示の結果から、べき数 $h = 0.5$ が求まる。したがって、Eq. (10) は Eq. (10)' となる。

$$\theta_{ss} = (k_3 P_{NO}^{0.5} - k_4 P_{O_2}^{0.5}) [SO_3^{2-}]_0 + \theta_{ss}^* \quad (10)'$$

2.3.3 総括式

Eq. (5)' の定数 k_1, k_2 には亜硫酸濃度の影響が含まれ、また、Eq. (10)' の定数 k_3, k_4 には第一鉄濃度の影響が含まれている。 θ_{ss} の総括式は、し

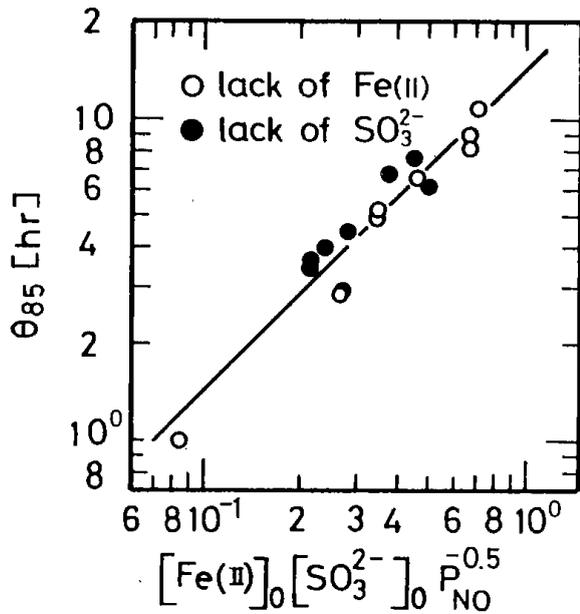


Fig. 1-28 Plot of θ_{85} vs. $[\text{Fe(II)}]_0 [\text{SO}_3^{2-}]_0 P_{\text{NO}}^{-0.5}$

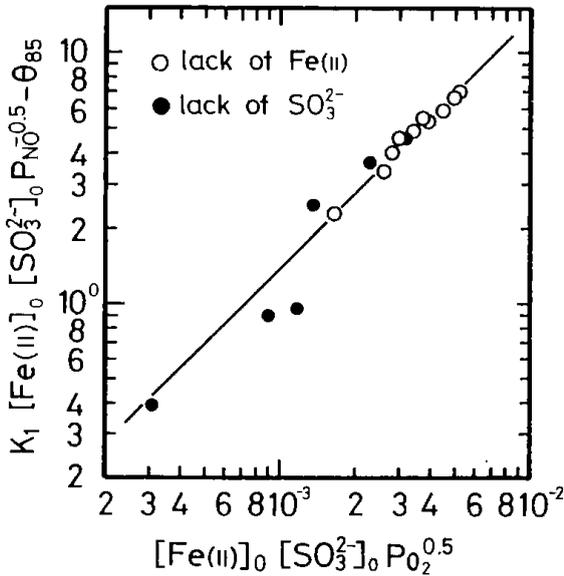


Fig. 1-29 Plot of $K_1 [\text{Fe(II)}]_0 [\text{SO}_3^{2-}]_0 P_{\text{NO}}^{-0.5} - \theta_{85}$ vs. $[\text{Fe(II)}]_0 [\text{SO}_3^{2-}]_0 P_{\text{O}_2}^{0.5}$

たがって、Eq. (11)で表わされる。

$$\theta_{85} = K_1 [\text{Fe(II)}]_0 [\text{SO}_3^{2-}]_0 P_{\text{NO}}^{-0.5} - k_2 [\text{Fe(II)}]_0 [\text{SO}_3^{2-}]_0 P_{\text{O}_2}^{0.5} + \theta_{85}^* \quad (11)$$

Fe(II)欠之型、SO₃²⁻欠之型の条件でNO-N₂系のガス吸収実験から得られた結果を、Eq. (11)の関係を用いて点綴し Fig. 1-28に示した。図示の結果から、30℃でK₁=14.0となる。同様にして、NO、O₂を含む系の結果を(K₁[Fe(II)]₀[SO₃²⁻]₀P_{NO}^{-0.5}-θ₈₅)と[Fe(II)]₀[SO₃²⁻]₀P_{O₂}^{0.5}の関係として点綴し、Fig. 1-29に示した。同図から、30℃では、K₂=1400となる。

2・3・4 θ₈₅におよぼす温度の影響

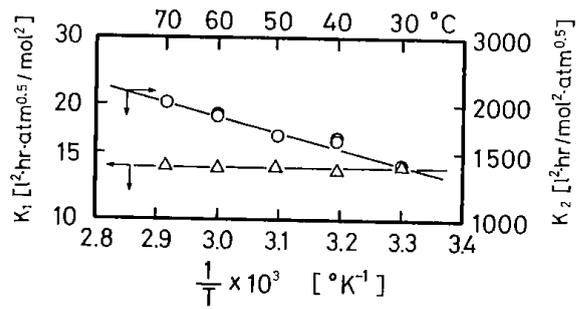


Fig. 1-30 The effect of temperature on k_1 and k_2

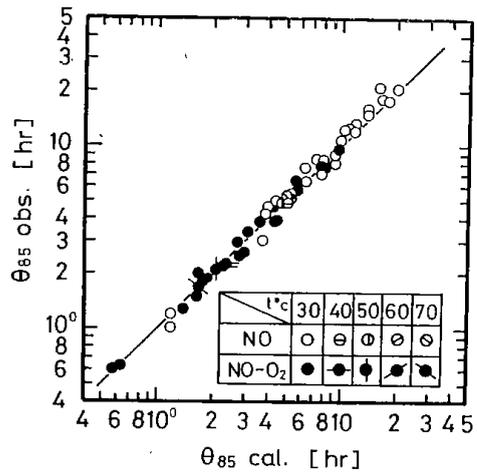


Fig. 1-31 Comparison of the calculated θ_{85} with observed one

実験温度を70℃まで変化させ、前述の方法によって、Eq. (11)のK₁およびK₂におよぼす温度の影響を調べた。これらの結果を Fig. 1-30に示した。同図から、K₁の値は温度によって殆んど変化しないことがわかる。すなわち、NO-N₂系のガスに対する吸収液のNO吸収能は温度によってあまり影響されないことを意味している。図示の結果から、K₁の平均値はEq. (12)となる。

$$K_1 = 13.8 \text{ hr} \cdot \text{atm}^{0.5} \cdot \text{l}^2/\text{mol}^2 \quad (12)$$

また、同図から、K₂の値は温度が高くなると大きくなっている。換言すれば、温度が高い程、ガス中に共存するO₂によって吸収液の劣化が促進されている。しかし、図示の結果から、K₂の見かけ上の活性化エネルギーは1.86Kcal/molであり(Eq. (13))、温度による吸収液劣化の度合は比較的小さ

$$\ln K_2 = -1860/RT + 10.34 \quad (13)$$

いと云える。θ₈₅の実測値とEqs. (11)から(13)を用いて算出した値との関係を Fig. 1-31に示した。両者は比較的良好に一致している。なお、実用の操

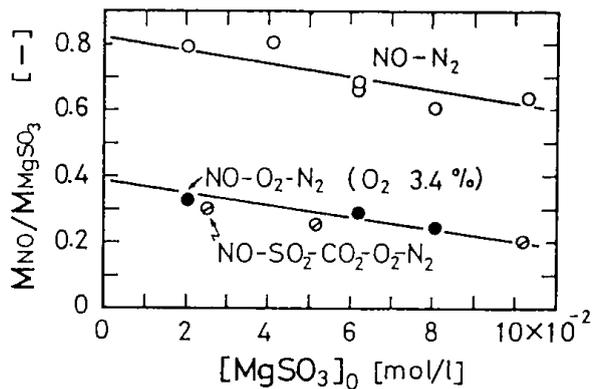


Fig. 1-32 Efficiency of MgSO_3 consumed for NO absorption

作においては SO_3^{2-} 欠之の条件を用いないので、本実験結果から、その場合の MgSO_3 の添加濃度の最低値を推定すれば 0.1 mol/l 以上が必要である。

2.4 MgSO_3 の利用効率

MgSO_3 の利用効率を調べる目的で、 SO_3^{2-} 欠之型の吸収実験によって、NO 除去率が零に低下するまでに吸収された NO の総モル数 M_{NO} を求めた。

$$M_{\text{NO}} = G \Sigma (y_{\text{in}} - y_{\text{out}}) \quad (14)$$

ここに、 G はガスモル供給速度、 y_{in} 、 y_{out} はそれぞれ、NO の装置入口、出口のモル分率である。結果を $M_{\text{NO}}/M_{\text{MgSO}_3}$ と MgSO_3 の濃度の関係として点綴し、Fig. 1-32 に示した。なお、 M_{MgSO_3} は吸収液中への MgSO_3 の添加モル数である。同図から、NO- N_2 系のガスについても、 $M_{\text{NO}}/M_{\text{MgSO}_3}$ は MgSO_3 の添加量を増すと減少する傾向を示している。一方、NO 吸収の有効持続時間 θ_{85} までの MgSO_3 の利用効率は、Eqs. (11) から (13) の関係より、 MgSO_3 の添加濃度によらず一定となる。したがって、Fig. 1-32 に図示の傾向は、NO 除去率の低下する θ_{85} 以後の時間に生じた吸収液内の反応による影響が大きく現われていると思われる。すなわち NO 吸収にともなって生成した Fe(III) の還元には MgSO_3 が消費されること、また、すでに述べたように、 MgSO_3 の添加濃度が増すと Fe(II) の酸化速度も増加し、その結果 NO 除去率が低下したこと

の影響が現われたものと考えられる。なお、本吸収液では、NO- N_2 系のガス吸収においても Fe(II) の酸化が生ずるのは副生物の生成に Fe(II) が関与しているためと思われる。図示の結果から、 MgSO_3 の利用効率の最大値は NO- N_2 系で 0.82 また、 O_2 を含むガスの系では 0.40 となっている。以上の結果から、 MgSO_3 の利用効率に着目すれば、吸収液への MgSO_3 の添加濃度を必要以上に大きくすることは得策ではない。実用の連続操作ではこの点に配慮する必要がある。

結 言

吸収液量 200 ml、ガス流量 1 l/min の小規模実験により、 $\text{Fe(II)-edta-MgSO}_3$ 系吸収液の NO 吸収能力について検討した。吸収液の NO 吸収能力は吸収液を構成する各成分濃度および NO、 O_2 濃度の影響を受けることがわかった。また、吸収液の NO 吸収能力の低下の様子は Fe(II) 欠之型、 SO_3^{2-} 欠之型に類別しうることがわかった。

NO 吸収能力の有効持続時間 θ_{85} を定義し、 Fe(II) 欠之型、 SO_3^{2-} 欠之型の条件を利用して θ_{85} におよぼす Fe(II) 、 MgSO_3 濃度および NO、 O_2 濃度の影響、温度の影響を明らかにし、 θ_{85} と諸因子の関係を表わす実験式、Eqs. (11) から (13) を得た。

また、吸収液中の MgSO_3 の利用効率についても実験的知見を得た。

Literature cited

- 1) Tanaka, T. M. Koizumi, Y. Ishihara: *Denryoku Chyukun Hokoku*, No. 275017 (1976)
- 2) Hino, M., T. Fukuda, J. Nitta and Y. Hirama: Preprint of the Meeting of the Hokkaido Branch of the Chemical Society of Japan, Sapporo, February 1979, 2 B11
- 3) Tanaka, T., M. Koizumi, T. Yokoyama and Y. Ishihara: *Denryoku Chyukun Hokoku*, No. 276027 (1977)

第2章 装置の研究

2.1 邪魔板付横型攪拌槽の気相物質移動容量係数

福田隆至・井戸川 清・池田光二
安藤公二(室工大)・遠藤一夫(北大工)

緒言

水平円筒内の中心線上に回転攪拌羽根を取付けて気液接触を行う横型攪拌槽を、気液間の接触反応槽として用いる場合、装置設計および操作条件の設定に際しては、気相物質移動容量係数の推定が必要である。横型攪拌槽内のこの種の物質移動容量係数に関しては、美坂が報告しているに過ぎない。美坂¹²⁾は Ganz ら⁹⁾が用いたと同様の円板状攪拌羽根に対する気相物質移動容量係数の実験的相関式を提示している。タービン型の攪拌羽根を取付けた本研究の装置²⁾と円板状攪拌羽根を取付けたそれとでは装置内の気液の挙動が異なっているので、タービン型の攪拌羽根を取付けた装置の、装置容積基準の気相物質移動容量係数 $k_c a'$ を測定する必要がある。

本研究では、平羽根タービンを取付けた横型攪拌槽内の $k_c a'$ を吸収と放散の実験により求めた。 $k_c a'$ におよぼす装置寸法と操作条件の影響を明らかにしている。

1. 実験

1.1 実験装置

実験装置の概略図を Fig. 2-1 に示す。実験には四つの装置を用いた。装置直径、装置長さおよび装置径の比、 L/D_t 、羽根の段数はそれぞれ、0.159から0.493m、2から6、1から6段の範囲にある。Table 2-1 に装置寸法を一括して示した。装置径 $D_t = 0.19\text{m}$ と 0.493m の装置は透明アクリル樹脂製であり、他はステンレス製である。ガスの供給方法は Fig. 2-1 (b), (c) に示したように2つの方法

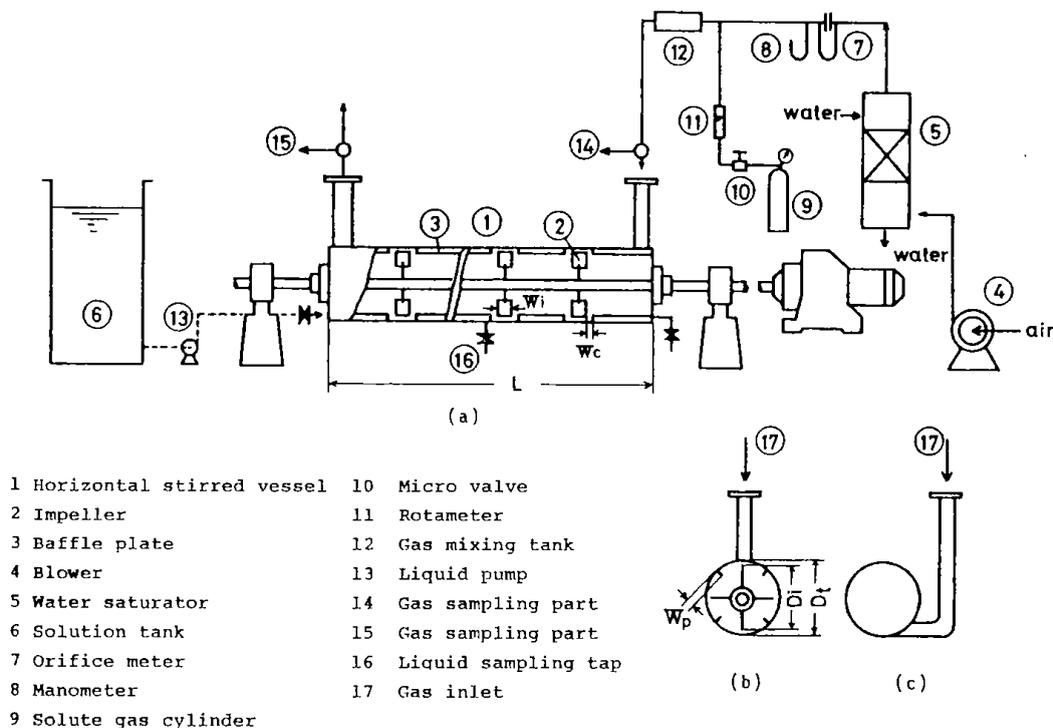


Fig. 2-1 Schematic diagram of experimental apparatus for gas absorption

Table 2-1 Experimental conditions

Dt [m]	L/Dt [-]	Ni [-]	u_{ε} [m/hr]	n [rps]	ε [-]	system	$p_{lm} \times 10^4$ [atm]	Cav [kg-mol/m ³]	t emp. [°C]
0.159	6	3	556-1260	3.8	0.40	NH ₃ -H ₂ SO ₄	50- 70	0.82-0.91	30
0.159	6	6	482-1189	3.8- 7.2	0.20-0.60	NH ₃ -H ₂ SO ₄	24-160	0.28-2.0	30
0.19	2	2	264-1634	0.8-13.4	0.29-0.40	HCN- H ₂ O	—	0.042	20-30
0.19	2	1	162-1954	4.0	0.39-0.40	H ₂ S-NaOH	9- 11.2	0.21-0.25	21-23
0.19	3	2	175-2090	4.0	0.37-0.40	H ₂ S-NaOH	5- 10	0.16-0.26	20-22
0.19	4	1	229-868	4.0	0.50	H ₂ S-NaOH	3- 5	0.25	21
0.19	4	2	229-868	400	0.50	H ₂ S-NaOH	2- 5	0.25	21
0.19	4	3	198-2148	1.2-15.7	0.19-0.70	H ₂ S-NaOH	3- 10	0.2 -0.3	21-23
0.399	5	6	781	2.3- 3.8	0.40	NH ₃ -H ₂ SO ₄	50- 70	0.35-0.62	25
0.493	4	3	364-2511	0.8- 3.2	0.20-0.55	H ₂ S-NaOH	2- 7.3	0.2 -0.3	19-23

で行った。ガスの入口は槽端下部 ($D_t=0.159$ と 0.399m) と槽端上部 ($D_t=0.19$ と 0.493m) に設けた。4枚平羽根付タービンと槽内壁に取付けた邪魔板の寸法比は前報²⁾と同様である。実験は液体に関してバッチ式で行った。

吸収と放散の実験条件を Table 2-1 に示した。

1・2 吸収操作

空気は水蒸気で飽和され、オリフィスで計量した。シリンダーからのガスの流量はマイクロバルブで制御した。溶質ガスはステンレス金網を充填した混合器を通して空気と混合した。必要量の吸収液はガスと接触する前に予め供給しておく。供給ガスの濃度が一定となったことをガス検知管によって確かめた後、実験を開始した。実験開始後、一定時間毎に液サンプルを採取した。ガスサンプルは槽入口と出口部分から、アンモニアの測定に対しては JIS-K0099 の方法で、また硫化水素の測定に対しては JIS-K0108 の方法に基づいて採取した。ガスサンプル中のアンモニアの濃度は硫酸による滴定 (JIS-K0099) によって求め、また、硫化水素の濃度は沃素法とメチレンブルー法 (JIS-K0108) とを併用して求めた。

アンモニアと硫化水素の槽内における吸収速度は NH₃-H₂SO₄ 系に対しては硫酸濃度の減少速度の測定によって、また、H₂S-NaOH 系に対しては水酸化ナトリウム濃度の減少速度の測定によって求めた。H₂SO₄ と NaOH の濃度は、それぞれ Na₂CO₃ 標準液による滴定、Winkler 法によって求めた。

NH₃-H₂SO₄ 系および H₂S-NaOH 系における

ガス吸収は共に、不可逆瞬間反応を伴う吸収である¹⁰⁾。これらのガス吸収において、Table 2-1 に示した実験条件下では液側抵抗が無視できることを確かめた。したがって、気相物質移動容量係数 $k_G a'$ は Eqs. (1) と (2) から算出される。

$$N \cdot a = k_G a \cdot p_{lm} \quad (1)$$

$$k_G a' = \varepsilon \cdot k_G a \quad (2)$$

ここに、 $k_G a$ は液容積基準の気相物質移動容量係数、 p_{lm} は槽入口と出口の溶質ガスの対数平均分圧、 ε は液ホールドアップである。

1・3 放散操作

NaCN の $4 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ の溶液を少量の NaOH で pH を 12 にあわせる。必要量の液および空気は吸収操作の場合と同様に供給する。槽内で液の pH を H₂SO₄ を用いて 5 に合わせ、その後、実験を開始する。出口ガスは活性炭充填層を通した後、大気に放出した。一定時間毎に採取した液サンプルはただちに NaOH で塩基性とした。CN⁻ の濃度は、チオシアン酸水銀 (II) 法による比色法 (波長 600nm) によって定量した。

放散速度はシアン溶液の濃度の減少速度の測定によって求めた。放散速度定数 k は以下の式^{5,6)} によって表わされる。

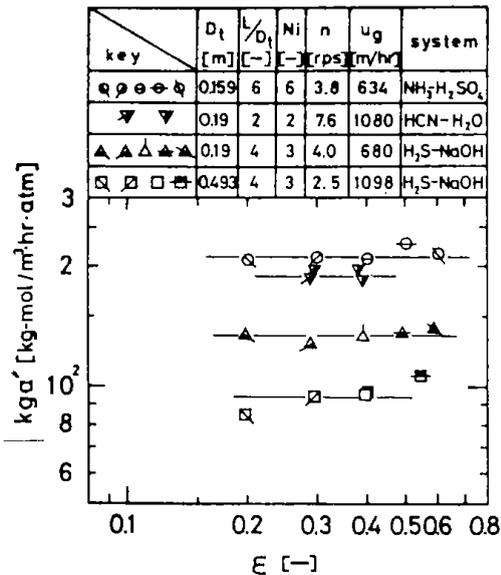
$$\ln (C/C_0) = -k \cdot \theta \quad (3)$$

$$1/k = 1/K_L \cdot a + V_i/U_G \cdot H' \quad (4)$$

さらに、総括抵抗 $1/K_L \cdot a$ は次式で与えられる

$$1/K_L \cdot a = 1/k_L \cdot a + 1/k_G a \cdot H \quad (5)$$

実験的に k が求められ、 $1/K_L \cdot a$ は Eq. (4) から算出される。したがって、 $k_G \cdot a'$ は Eqs. (4), (2)

Fig. 2-2 Effect of ϵ on $k_c a'$

から算出される。ここで、 $k_l a$ は $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-O}_2$ 系のデータから推定し、次式で補正して用いた

$$k_l a = k_{l, a_{\text{O}_2}} (D_{G, \text{HCN}}/D_{G, \text{CO}_2})^{0.5} \quad (6)$$

ヘンリー定数 H は堀内ら¹¹⁾のデータから算出して用いた。

2. 実験結果と考察

2-1 液ホールドアップの影響

$k_c a'$ におよぼす液ホールドアップ ϵ の影響を ϵ が0.2から0.6の範囲で検討した。 $k_c a'$ と ϵ の関係をFig. 2-2に示した。 $k_c a'$ の値は同一径の装置でほとんど一定となった。すなわち、 $k_c a$ は ϵ に逆比例している。

ϵ の影響は液体の流れと関連づけて説明できる。流動状態の観察によれば、気液界面としてつぎのものがあげられる：1) 羽根回転方向の、槽内壁に沿った液流によって生ずる液膜の表面、2) 槽内水平方向に存在する液だまりの変動液面、3) 羽根によって液だまりの中に分散されて生じた気泡の表面と、槽内壁を周って流下する液流の液だまりへの衝突によって生じた気泡の表面、4) 槽内壁に取付けた邪魔板と液流の衝突によって槽上部空間に生じた液滴の表面である。

ϵ が小さい時、界面1)が支配的であり、液膜は槽内壁全体に拡がる。同時に、羽根回転速度の増加とともに界面4)が現われる。 ϵ が大きくなるにつれて、界面1)~4)が観測され、回転速度の増加について界面3)、4)が増加した。一方、 ϵ が大きくなるにつれて、1)に関する液流の流量の

相対量は減少した。したがって、 ϵ の変化にかかわらず、現われる共通の現象は1)と4)に基づく挙動であった。

ϵ の変化が $k_c a$ にあまり影響をおよぼさないものと仮定すれば、 a と ϵ の関係はFig. 2-2に示された結果から推論される。すなわち、 $a' = a \cdot \epsilon = \text{一定}$ 。したがって、ガスと液との間の界面積 a を支配する主要因子は1)に基づく液の挙動と考えられる。

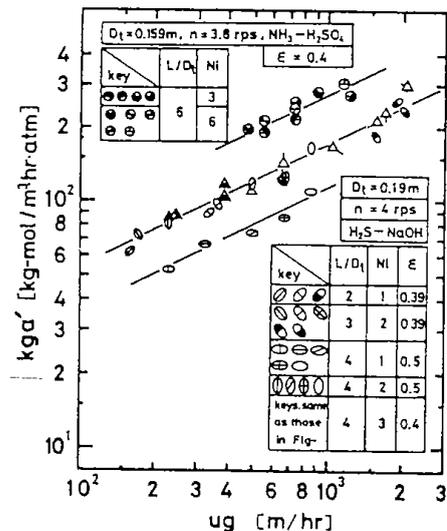
2-2 ガス流速の影響

Fig. 2-3に $k_c a'$ とガス流速の関係を示した。同図から $k_c a'$ は $u_g^{1/2}$ に比例し、 D_t とガス供給方法(Fig. 2-1. (b), (c))に無関係であることがわかる。界面積におよぼす u_g の影響は、実験条件下の流動流体の観察から、小さいと考えられる。したがって $k_c a$ は槽上部空間のガスと液の流動状態に直接影響をうける、なぜならば、 $k_c a'$ は槽上部空間のガスと液の相対速度に関係する u_g によってかなり影響されるからである。

2-3 羽根段数および槽長の影響

$\text{H}_2\text{S-NaOH}$ 系を用いて、羽根段数 N_i の影響を $D_t=0.19\text{m}$ 、 $L/D_t=4$ の装置を用い、羽根を以下のように設置して検討した。即ち、 $N_i=1$ の場合、羽根を槽の中央に取付けた。 $N_i=2$ の場合、 $L/3$ の間隔で、 $N_i=3$ の場合、 $L/4$ の間隔でそれぞれ羽根を取付けた。

結果をFig. 2-3に示した。 $N_i=2, 3$ の場合、 $k_c a'$ は N_i の影響を受けずほとんど同じ値となった。他方、 $N_i=1$ の場合、 $k_c a'$ は約26%低下し

Fig. 2-3 Effect of u_g , N_i and L/D_t on $k_c a'$

た。液流の観察結果から、 $N_i = 2, 3$ の場合、液膜流は液だまり上の槽内壁全体に広がったが、 $N_i = 1$ の場合、全体には広がらなかった。

邪魔板付横型攪拌槽における液相物質移動容量係数 $k_L a'$ は攪拌所要動力に密接に関係している。

さらに、 $k_L a'$ と所要動力は、多段の攪拌羽根を用いた場合、単段におけるそれぞれの加算された量として表わされる。Fig. 2-3 に図示の結果を $k_L a'$ に関する結果と比べれば、 $k_L a'$ は消費動力に直接的影響をうけないことが明らかである。

$k_L a'$ におよぼす L/D_i の影響を $D_t = 0.19m$, $L/D_i = 2, 3$ の装置で検討した。それぞれの槽で羽根の段間隔は $L/D_i = 1$ である。結果を Fig. 2-3 に示した。図示のデータから、 $k_L a'$ は、上述の $D_t = 0.19m$, $L/D_i = 4$, $N_i = 3$ の装置のデータも含めて、 L/D_i によって影響されなかった。

これらの実験事実から、 $(L/D_i)/N_i \leq 2$ の条件では $k_L a'$ は同一の操作条件においては L/D_i , N_i にあまり影響されなかった。これを確かめるため、 $D_t = 0.159m$, $L/D_i = 6$ (Fig. 1 (c)) の別の槽径の装置と NH_3-NaOH 系によって追加実験を行った。結果を Fig. 2-3 に示した。 N_i が異なっても、両者の結果は互によく一致している。したがって、上記 $(L/D_i)/N_i \leq 2$ の条件は異なる D_t と L/D_i に対しても適用出来る。

2.4 実験結果の相関

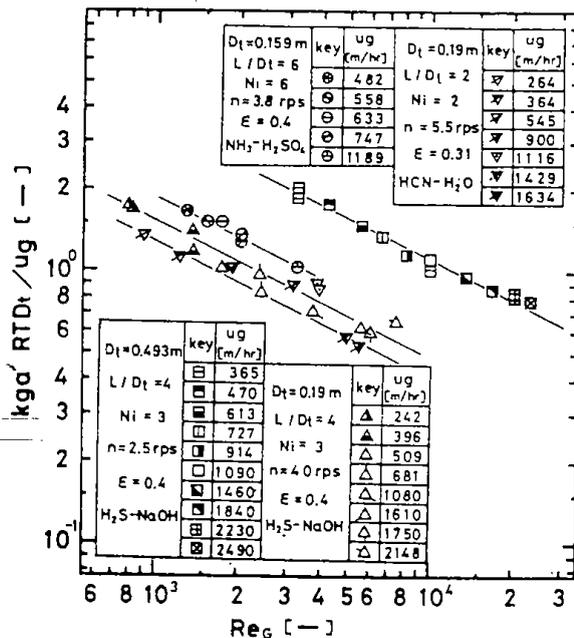


Fig. 2-4 Correlation of $k_L a' RT D_t / u_g$ with Re_L

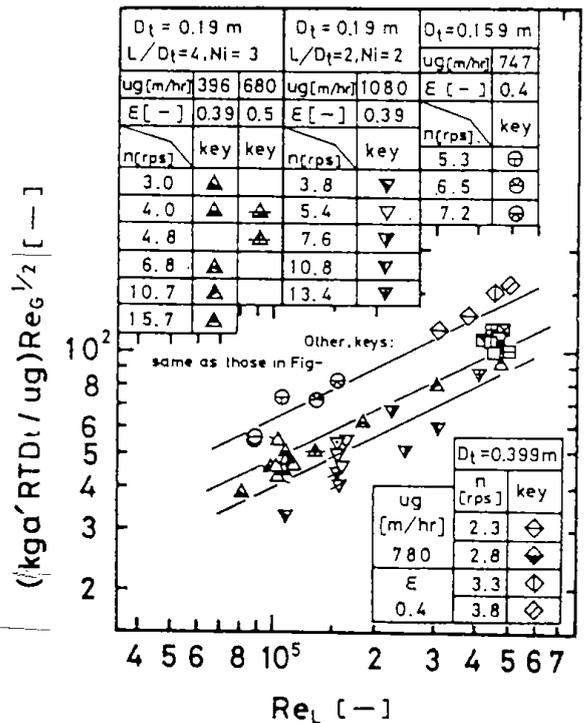


Fig. 2-5 Correlation of $(k_L a' RT D_t / u_g) Re_L^{1/2}$ with Re_L

上述の一連の実験から、 $k_L a'$ は液とガスとの摩擦によって強く影響されると考えられる。それ故、後述する修正 j 因子によってデータの相関を試みた。一般に物質移動に関する j 因子は次式で表わされる。

$$j_D = (k_L RT / u_g) (p_{HM} / P) S_{CG}^{2/3} = (K / u_g) S_{CG}^{2/3} \quad (7)$$

本実験では $k_L a'$ を測定していないので、 $k_L a'$ を面積と容積の比、 D_i^2 / D_t で割った値 $k_L a' D_t$ を $k_L a'$ のかわりに用いた。その理由としては ϵ とフルード数がともに同等であれば、相似攪拌槽内の a' は D_i^2 / D_t に比例するだろうと思われるからである。Eq. (7) 中の K / u_g に対応する有効な無次元数 K' / u_g (これは界面上部に流れを伴う界面への、または、界面からの物質移動速度を表わしている) を Eq. (8) で定義した。実験条件から Eq. (8) の (p_{HM} / P) 項は 1 に近似できた。

1) ガスレイノルズ数の影響 Fig. 2-3 に示したいくつかのデータも含めて、吸収と放散の実験結果、 $k_L a' RT / u_g$ をガスレイノルズ数に対して点綴し、Fig. 2-4 に示す。同図中で、放散実験のデータに散乱が見られるが、 $k_L a' RT D_t / u_g$ は $Re_L^{-1/2}$ で相関できる。

2) 液レイノルズ数とガスシュミット数

羽根直径基準の液レイノルズ数 Re_L は液流動状態に関係するもう一つの主要な因子である。した

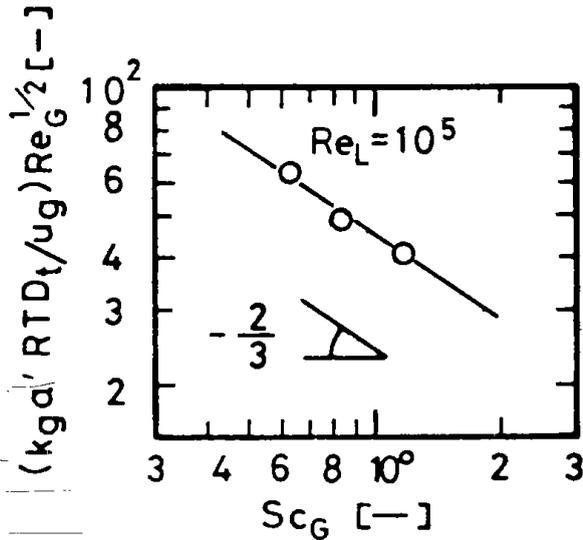


Fig. 2-6 Correlation of $(k_g a' RTD_t / u_g) Re_G^{1/2}$ with Sc_G ($Re_L = 10^5$)

がって、実験結果を $(k_g a' RTD_t / u_g) \cdot Re_G^{1/2}$ 対 Re_L の関係として点綴し、Fig. 2-5 に示した。異なる槽径を含めた各系のデータは勾配 1/2 の互に平行な線で表わされている。 $(k_g a' RTD_t / u_g) Re_G^{1/2}$ と、Fig. 2-5 の $Re_L = 10^5$ における各相関線のシュミット数 Sc_G のクロス点綴は、Fig. 2-6 に見られるように、 $(k_g a' RTD_t / u_g) Re_G^{1/2}$ が $Sc_G^{2/3}$ に比例することを示している。ここに気相拡散係数は藤田の式⁸より推算した。

上述の相関関係から、 Sc_G の指数は Eq (7) のそれ

と同一となった。これらの関係を Eqs. (8) と (9) と結びつけることによって次式が得られる。

$$j_D' = (k_g a' RTD_t / u_g) (p_{NM} / P) Sc_G^{2/3} = (K_i / u_g) Sc_G^{2/3} \propto Re_G^{-1/2} Re_L^{1/2} \quad (9)$$

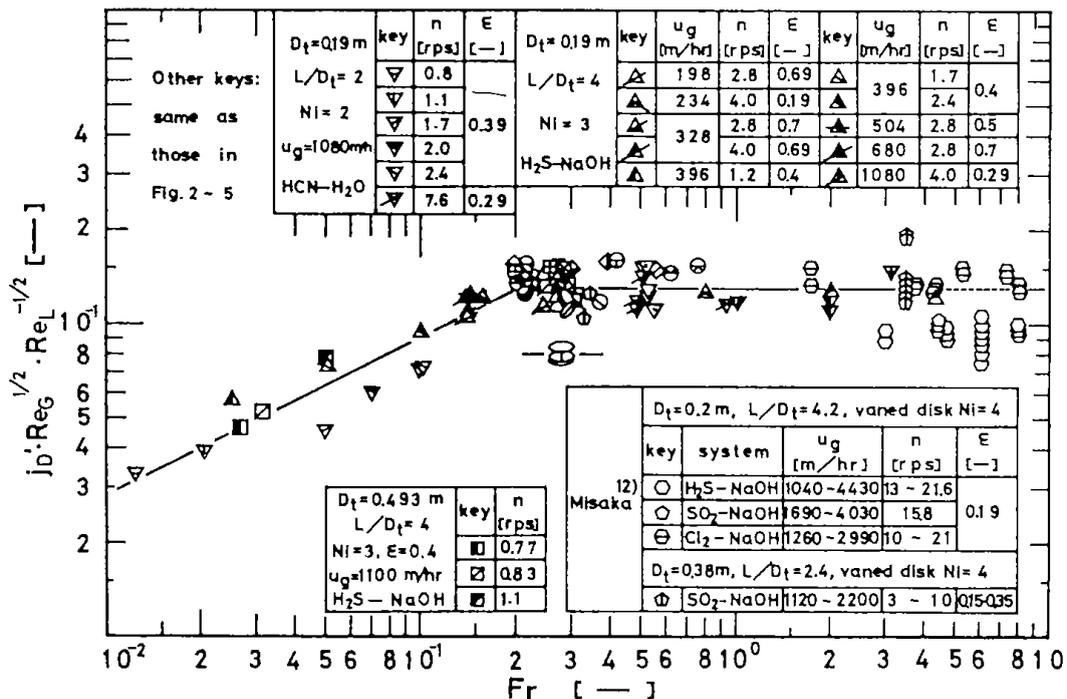
ここに、 j_D' は修正 j 因子である。したがって、 $k_g a'$ の値は j_D' 因子によって相関されるものと思われる。

3) フルード数の影響

フルード数 Fr は槽内液のフローパターンの幾何学的相似条件を決定するので、 $k_g a'$ におよぼす Fr の影響を検討した。実験結果を Eq. (9) の関係をもとにして、 $j_D' Re_G^{1/2} Re_L^{-1/2}$ 対 Fr で点綴し、Fig. 2-7 に示した。 $Fr < 0.2$ の範囲では、 $D_t = 0.19m$ ($\epsilon = 0.7$ のデータを含めて) と $0.493m$ の装置の吸収実験からのデータは Fr の 1/2 乗で相関された。一方、 $Fr \geq 0.2$ の範囲では $D_t = 0.19m$ ($L/D_t = 4$, $N_i = 1$) の場合を除き、本実験で得られた全てのデータは Fr に無関係であった。

$Fr = 0.2$ 近傍で傾向が異なっている。このことは次のように観察された液の運動の変化にもとづく変異点として説明できる。即ち、 Fr が約 0.15 で、液は羽根近傍の槽上部内壁に沿って流下しはじめ、 $Fr \geq 0.2$ で遂に全壁にそって流れるようになる。したがって、 $Fr < 0.2$ の範囲では、気相物質移動速度への Fr の相対的寄与は液表面変形の

Fig. 2-7 Correlation of $j_D' Re_G^{1/2} \cdot Re_L^{-1/2}$ with Fr



促進と液中へのガスの分散促進によって顕著になる。 Fr が0.2をすぎると、物質移動速度に対する Fr の寄与は、槽内壁全体に発達した液流が Re_L によって支配されるために、小さくなると考えられる。

これらのデータを±25%の偏差で表わす実験式は

$$j_v' = 2.8 \times 10^{-1} Re_G^{-1/2} Re_L^{1/2} Fr^{1/2} \quad (2)$$

$$(Fr < 0.2)$$

$$j_v' = 1.3 \times 10^{-1} Re_G^{-1/2} Re_L^{1/2} \quad (11)$$

$$(Fr \geq 0.2)$$

となる。円板状攪拌羽根($D_i/D_t=0.9$)を用いた美坂¹²のデータを、比較のために Fig. 2-7に示した。円板状羽根を用いた槽の物質移動速度に対する Fr の寄与は $Fr \geq 0.33$ ではタービン羽根を用いた場合と同様であり、両タイプの槽のデータはEq.(11)で表わされる相関線上に散乱している。したがって、形状の異なる攪拌羽根を用いた場合でも、高回転域において液とガスの高攪乱を生じさせる別の攪拌羽根を用いた場合に、 $k_G a'$ はEq.(11)から推定できるものと思われる。

結言

タービン型攪拌羽根を用いた邪魔板付横型攪拌槽の気相物質移動容量係数を吸収と放散の実験から求めた。操作は半回分式で行なった。

結果は次のようである。

1) ε が0.2から0.7の範囲で、 $k_G a'$ は ε の増加とともに減少した。 $k_G a'$ は同一の操作条件では ε に殆んど無関係であった。

2) $k_G a'$ の値は $(L/D_t)/N_i \leq 2$ 、 $l \geq 0.6 D_t$ の条件では N_i と L/D_t によってあまり影響されなかった。

3) データはEq.(9)で定義された無次元の修正 j_v' 因子によって相関された。 j_v' に対する Fr の寄与は $Fr \geq 0.2$ で無視できる。実験Eqs. (10), (11)が得られた。円板状羽根を取付けた横型攪拌槽のデータはEq.(11)で表わされる相関線の延長上にあった。

4) 槽へのガス供給方法は $k_G a'$ の値に大きな影響を及ぼさなかった。

Nomenclature

C = concentration of liquid component
[kg-mol/m³]

D_G = gas-phase diffusion coefficient [m²/hr]
 D_i = diameter of impeller [m]
 D_t = diameter of vessel [m]
 Fr = Froude number ($=D_i n^2/g$) [-]
 g = gravitational constant [m/sec²]
 H = Henry's law constant [atm·m³/kg-mol]
 H' = Henry's law constant [-]
 j_v' = modified j_v factor defined by Eq. (8) [-]
 $K_G a$ = over-all volumetric coefficient based on gas-phase [kg-mol/m³·hr·atm]
 $K_L a$ = over-all volumetric coefficient based on liquid-phase [1/hr]
 $K' u_g$ = dimensionless factor defined by Eq. (7) [-]
 k = rate constant [1/hr]
 $k_G a$ = volumetric gas-phase mass transfer coefficient based on the liquid volume [kg-mol/m³·hr·atm]
 $k_G a'$ = volumetric gas-phase mass transfer coefficient based on the vessel volume [kg-mol/m³·hr·atm]
 $k_L a$ = volumetric liquid-phase mass transfer coefficient based on the liquid volume [1/hr]
 L = length of vessel [m]
 l = distance between adjacent impellers [m]
 n = rotational speed of impeller [1/sec], [1/hr]
 $N_G a$ = gas absorption rate [kg-mol/m³ of liquid·hr]
 N_i = number of impellers [-]
 P = total pressure [atm]
 p_{BM} = mean partial pressure of inert gas in gas-phase [atm]
 p = partial pressure of gas component [atm]
 R = gas constant [atm·m³/kg-mol·°K]
 Re_G = Reynolds number ($=D_i u_g \rho_G / \mu_G$) [-]
 Re_L = Reynolds number ($=D_t^2 n \rho_L / \mu_L$) [-]
 Sc_G = Schmidt number ($=\mu_G / \rho_G D_G$) [-]
 T = absolute temperature [°K]
 U_G = volumetric flow rate of gas [m³/hr]
 u_g = superficial velocity of gas based on

	empty vessel	[m/hr]
V	=volume of vessel	[m ³]
V_l	=volume of liquid	[m ³]
ϵ	=liquid holdup	[-]
θ	=time	[hr]
μ	=viscosity of gas	[kg/m ³ ·hr]
ρ	=density of gas	[kg/m ³]
〈Subscripts〉		
av	=arithmetic mean value	
G	=gas	
L	=liquid	
lm	=logarithmic mean value	
0	=initial value	

Literature cited

- 1) Ando, K., H. Hara and K. Endoh: *Kagaku Kōgaku*, **35**, 466(1971)
- 2) Ando, K., H. Tabo and K. Endoh: *J. Chem. Eng. Japan*, **5**, 193(1972)
- 3) Ando, K., and K. Endoh: *Kagaku Kōgaku*, **36**, 1151(1972)
- 4) Ando, K., T. Fukuda, K. Sato and K. Endoh: *ibid.*, **38**, 540(1974)
- 5) Fukuda, T., K. Idogawa, K. Sato, K. Ando and K. Endoh: *Nippon Kagaku Kaishi*, **1976**, 7, 12
- 6) Fukuda, T., K. Ando, T. Sato and K. Endoh: *Kogyo Yosui*, No. **219**, 19(1976)
- 7) Fukuda, T., K. Idogawa, M. Miura, K. Ikeda and K. Endoh: Preprint of 42th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, Hiroshima, D309(1977)
- 8) Fujita, S.: *Kagaku Kōgaku*, **28**, 251(1964)
- 9) Ganz, S. N. and M. A. Lokshin: *Zhur. Priklad. khim.*, **31**, 191(1958): *J. App. Chem. USSR*, **31**, 185(1958)
- 10) Hikita, H., S. Asai, Y. Himukashi and T. Ishikawa: *Kagaku Kōgaku*, **32**, 278(1968)
- 11) Horiuchi, J. and T. Tanabe: *J. Research In Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, **1**, 117(1951)
- 12) Misaka, Y.: Doctor Thesis, Hokkaido Univ.(1967)

2・2 邪魔板付横型攪拌槽内の液相物質移動係数と気液有効接触面積

福田隆至・井戸川 清・池田光二

緒言

横型攪拌槽を気液間の反応器として用いる場合、装置設計に際しては、液相物質移動係数、気液接触面積の推定が必要である。横型攪拌槽内の液相物質移動係数ならびに気液接触面積に関する大部分の研究は邪魔板なしの槽を対象としている^{4,12,13}。安藤ら¹は、横型攪拌槽の気液接触能を総括吸収容量係数を用いて評価し、邪魔板を取り付けることにより、気液接触能を著しく大きくできると報告している。しかし、邪魔板付横型攪拌槽内の液相物質移動係数ならびに気液接触面積に対する操作条件、装置条件の影響が十分明らかにされていない。

本研究では、平羽根タービンを取付けた邪魔板付横型攪拌槽を用いてCO₂のNaOH水溶液による吸収を行ないWalesの方法¹⁵によって液相物質移動係数 k_L と気液接触面積 a' を求めた。 k_L および

a' におよぼす操作条件、攪拌羽根の段数、羽根の枚数、槽長、槽径の影響を明らかにした。

1・実験

1・1 実験装置と実験手順

実験装置の概略図は第2章第1節とほぼ同様のため省略する。使用した攪拌槽の内径は $D_i=0.096$ mから 0.399 mである。装置長さ L と槽径の比 L/D_i 、攪拌羽根段数 N_i 、羽根の枚数 n_b はそれぞれ2から6, 2から8である。Table 2-2に装置寸法を示した。槽径 $D_i=0.096$ mの装置は透明アクリル樹脂製であり、他の装置はステンレス製である。ガスはFig. 2-1 (b), (c)に示すような2つの方法で供給した。すなわち、ガス入口を槽端下部($D_i=0.159$ と 0.399 m)と槽端上部($D_i=0.096$ m)に設けた。平羽根タービンと槽内壁に取付けた邪魔板の槽径に対する寸法比は安藤ら¹と同じである。ガス分析に

Table 2-2 Experimental conditions

D_t [m]	L/Dt [-]	N_i [-]	n_b [-]	u_g [m/hr]	n [rps]	ε [-]	$p_A \times 10^2$ [atm]	C_B [kg·mol/m ³]	temp. [°C]
0.096	2	2	4	690	5.0	0.4	1.5-2.3	0.17-1.19	25
0.096	4	2	4	690	5.0	0.4	1.5-2.4	0.19-1.20	25
0.096	5	2	4	690	5.0	0.4	2.1-2.5	0.23-1.38	25
0.096	5	6	4	690	5.0	0.4	1.7-2.0	0.16-1.23	25
0.096	6	2	4	690	5.0	0.4	2.0-2.8	0.17-1.41	25
0.096	6	4	4	690	5.0	0.4	1.5-2.1	0.21-1.26	25
0.096	6	6	4	690-1090	3.42-10.0	0.4	0.9-2.1	0.13-1.28	25
0.159	6	2	4	525	3.83	0.4	1.6-1.9	0.16-0.67	30
0.159	6	3	4	525	3.83	0.4	1.4-1.7	0.17-0.81	30
0.159	6	4	4	525	3.83	0.4	1.4-1.7	0.16-0.81	30
0.159	6	6	2	368	2.67	0.4	1.6-1.9	0.28-1.28	25
0.159	6	6	4	368-625	2.67-5.83	0.2-0.65	1.1-2.2	0.15-1.48	25
0.159	6	6	8	368	2.67	0.4	1.6-2.0	0.22-1.18	25
0.399	5	6	4	164-495	1.67-3.33	0.4	1.0-1.5	0.13-0.93	25

赤外線吸収式のCO₂分析計を用いた。

操作はガス流通式、液回分式である。NaOH水溶液によるCO₂の吸収実験手順を以下のように行った。空気を水蒸気で飽和した後、オリフィスマータで計量する。シリンダーからのCO₂の流量をマイクロバルブで制御し、空気と合流する。CO₂と空気はステンレス金網を充填したガス混合器を通して混合した。必要量の吸収液を、ガスと接触する以前に、予めポンプで槽内に供給する。供給ガスの濃度が一定となったことをCO₂分析計で確かめたのち、実験を開始した。実験開始後ただちに、ガスサンプルの流路を槽出口側にコックで切替え、CO₂濃度を連続的に分析した。実験開始時と終了時に、液サンプルを採取した。吸収液の分析を全アルカリと水酸化物の濃度について行った。CO₂の吸収速度はNaOHの減少速度から求めた。実験条件をTable 2-2に示した。

1.2 液相物質移動係数と気液接触面積の測定法

空気で希釈したCO₂のNaOH水溶液による吸収速度 $N_A a'$ は次式で与えられる。

$$N_A \cdot a' = K_G \cdot a' p_A \quad (1)$$

また、 $1/K_G \cdot a'$ は次式で与えられる

$$1/K_G \cdot a' = H/k_L \cdot a' + 1/k_G \cdot a' \quad (2)$$

$$p_A = H \cdot C_A \quad (3)$$

ここに、 $K_G \cdot a'$ は総括吸収容量係数、 H はHenry定数、 a' は槽単位容積当りの気液接触面積、 $k_L \cdot a'$ は反応を伴う場合の液相物質移動容量係数、 $k_G \cdot a'$ は気相物質移動容量係数、 p_A はCO₂の分圧である。CO₂とNaOHの反応は、Table 2-2に示した条件のもとでは不可逆2次反応と考えられる⁹⁾。また、CO₂に関して不可逆擬一次反応を伴う吸収とみなされる条件は $\gamma > 2$ 、 $\beta_\infty > 10\gamma$ で与えられる⁹⁾。 γ 、 β_∞ はEq

$$\beta = k_L/k_L^0 = \gamma = \sqrt{k_r \cdot C_B \cdot D_A} / k_L^0 \quad (3)$$

$$\beta_\infty = \sqrt{D_A/D_B} + \sqrt{D_B/D_A} \cdot \frac{H \cdot C_B}{p_A} \quad (4)$$

で与えられる。ここに、 k_L^0 は物理吸収に対する液相物質移動係数、 k_r は反応速度定数、 C_B はOH⁻の濃度、 D_A 、 D_B は液相中のCO₂、OH⁻の拡散係数である。Eq. (2)とEq. (3)からEq. (5)が得られる。

$$1/K_G \cdot a' = H/a' \cdot \sqrt{k_r \cdot C_B \cdot D_A} + 1/k_G \cdot a' \quad (5)$$

そこで、NaOHの初濃度を変えた吸収実験から $K_G \cdot a'$ を求め、縦軸に $1/K_G a'$ 、横軸に $H/\sqrt{k_r \cdot C_B \cdot D_A}$ を点綴すればEq. (5)の関係は直線で近似される。この直線の勾配の逆数から a' が求められ、切片の逆数から $k_G \cdot a'$ が求められる。Eq. (2)の関係から、したがって、 $k_L \cdot a'$ が求められる。今、 $k_L \cdot a'$

を縦軸に、 $\sqrt{k_r \cdot C_n \cdot D_A}$ を横軸に点綴すれば、両者の関係は直線で近似できる。この直線の切片、すなわち、 $C_n=0$ に補外して得られる $k_L \cdot a'$ の値は物理吸収の液相物質移動容量係数 $k_L \cdot a'$ に相当する。したがって、 $k_L \cdot a'$ と a' から k_L が算出される¹⁵⁾。

本実験において、攪拌槽出口のCO₂分圧は入口分圧に対して5から87%の範囲にあった。Eq. (1)の p_A としては槽入口、出口の対数平均分圧を用いた。NaOHの初濃度としては、吸収速度に溶液の粘度による影響の現われない濃度1.5規定以下とした。また、仕込みNaOHの炭酸塩への転換率が20%以下となるように実験時間を設定した。Eq. (5)の C_n としては実験開始時と終了時の算術平均値を用いた。 D_A 、 k_r の値は、NaOHの濃度を考慮して補正したWalesの式¹⁵⁾より算出した。これらの式をTable 2-3に示す。 H としては文献値¹⁰⁾より算出し(25°Cで29.5, 30°Cで33.7 atm·m³/kg-mol)、これらを塩類効果係数¹¹⁾を用いて補正した。また、 D_n としては正田らの推算値⁹⁾を用い(30°C, 3.72×10^{-5} cm²/sec), D_n/D_A の値は温度に無関係であると仮定した。

Table 2-3 Equations for properties

$$D_A = 1.7029 \times 10^{-7} T - 4.382 \times 10^{-5} - 9.681 \times 10^{-7} N$$

$$\log k_r = -3.56 \times 10^3 / T + 18.2011 + 0.1315 N$$

where D_A : liquid phase diffusivity [m²/hr],

T : temperature [°K], N : normality [kg-equivalent/m³],

k_r : reaction rate constant [m³/kg-mol·hr]

2. 実験結果と考察

NaOHの初濃度を変えて得られた $k_L \cdot a'$ と C_n の値をEq. (5)の関係を用いて点綴したところ、予想されるように、両者の関係は直線で表わされた。 $k_L \cdot a'$ と $\sqrt{k_r \cdot C_n \cdot D_A}$ の関係も同様に直線で表わされた。また、実験結果の全ては $\gamma > 2$, $\beta_m > 10\gamma$ の条件を満足した。したがって、液回分式操作の横型攪拌槽に対しても本方法が適用できる。

2.1 液ホールドアップの影響

$D_t=0.159$ mの槽を用いて、 k_L および a' におよぼす液ホールドアップ ϵ の影響を検討した。その結果をFig. 2-8に示す。同図の結果は k_L が ϵ のほぼ一次に比例して増加することを示している。 k_L におよぼす ϵ の影響は、攪拌羽根に接する液

の深さが ϵ の増加に伴って増加し、攪拌羽根の作用がより有効に伝達されるために現われたと考えられる。また、同図は、 a' が ϵ の値によってほとんど影響を受けないことを示している。邪魔板付横型攪拌槽において、 ϵ が増加すると攪拌動力も増加するが、この結果は、 a' に攪拌動力の影響が直接的に現われないことを意味している。したがって、 a' は攪拌羽根によって生ずる横型攪拌槽

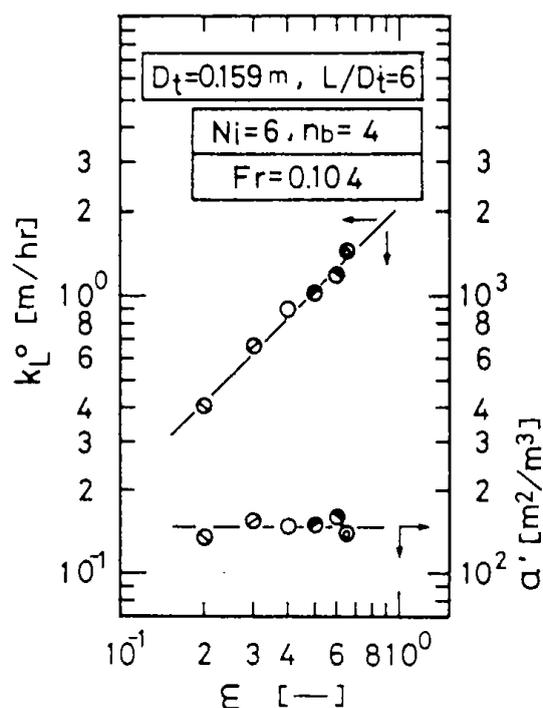


Fig. 2-8 Effects of liquid holdup on k_L and a'

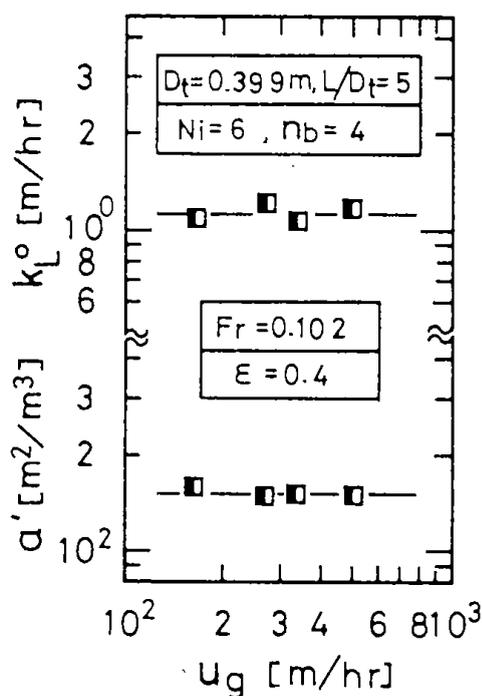


Fig. 2-9 Effects of gas flow rate on k_L and a'

特有の気液流動状態に支配されていると考えられる⁷⁾。

2.2 ガス流速の影響

Fig. 2-9に、 k_L° および a' におよぼすガス流速 u_g の影響を示した。同図は、 k_L° 、 a' のいずれも u_g によって影響されないことを示している。

2.3 フルード数の影響

k_L° および a' におよぼすフルード数 Fr の影響をFig. 2-10に示す。 k_L° は Fr の1/2乗に比例して増加した。また、 a' も同様に Fr の1/2乗に比例している。図示の結果から、 a' に D_t の影響が現われていない。したがって、同図は、無次元の $a' \cdot D_t$ と羽根回転数 n 、羽根直径 D_i の関係は $a' \cdot D_t \propto We^{1/2}$ となることを表わしてもいる。 We はWeber数($=D_i^3 n^2 \rho / \sigma$)である。

2.4 羽根段数の影響

k_L° および a' におよぼす羽根段数 N_i の影響をFig. 2-11に示した。同図から、 k_L° 、 a' はともに N_i の1/2乗に比例して増加することがわかる。また、同図は、幾何学的相似条件の装置において、 a' 上に D_t の影響が現われないことを示している。

2.5 羽根枚数の影響

攪拌羽根の枚数 n_b を2から8に変化させ、 k_L° と a' におよぼす n_b の影響を検討した。その結果をFig. 2-12に示す。 k_L° と a' はともに n_b のほぼ1/5乗に比例した。

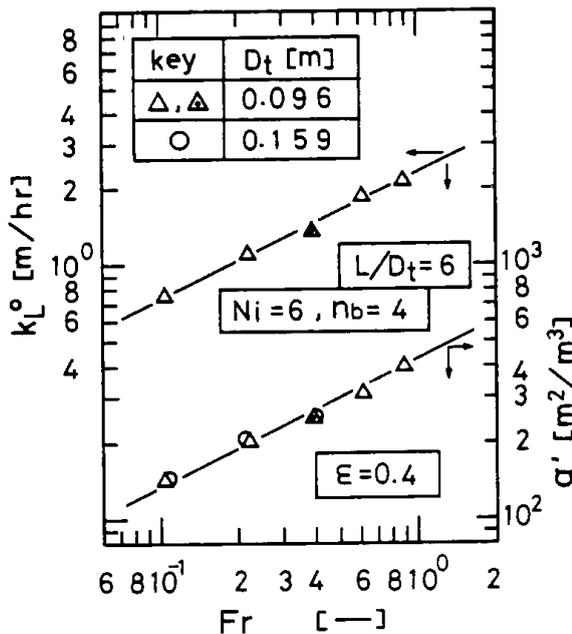


Fig. 2-10 Correlation of k_L° and a' with Froude number

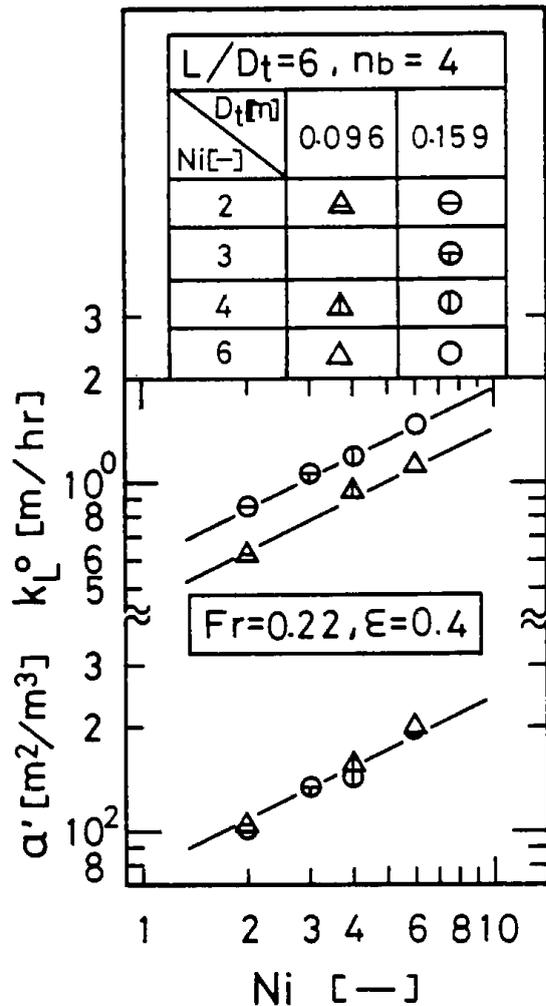


Fig. 2-11 Effects of number of impellers on k_L° and a'

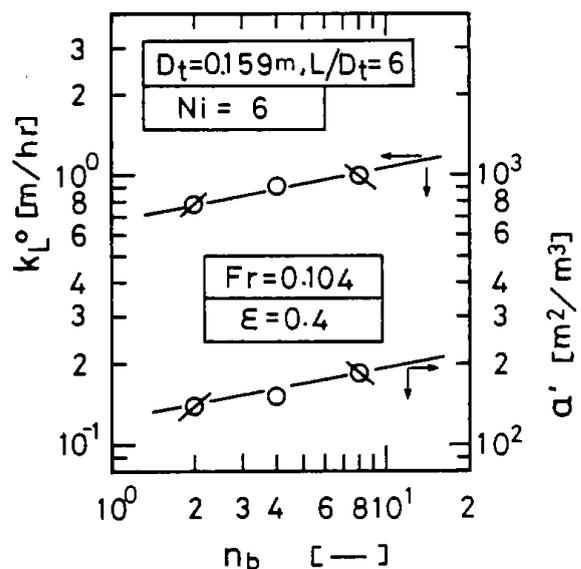


Fig. 2-12 Effects of number of blades on k_L° and a'

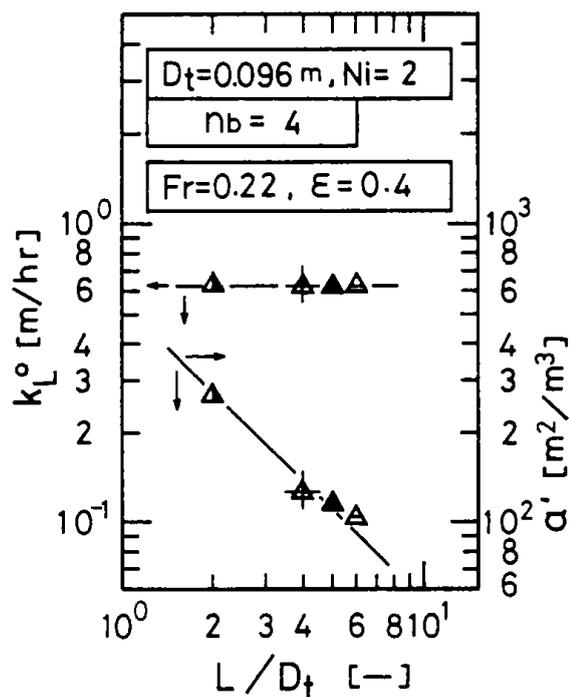


Fig. 2-13 Effects of vessel length on k_L and a'

2.6 槽長の影響

攪拌羽根段数 N_i を 2 とし、槽長と槽径の比 L/D_t を変化させ、 k_L と a' におよぼす L/D_t の影響を調べた。その結果を Fig. 2-13 に示す。図示の結果から、 k_L は L/D_t の影響を受けないことがわかった。また、 a' は L/D_t に逆比例した。したがって、同一の操作条件では $a' \cdot (L/D_t) = \text{const.}$ となる。 a' におよぼす L/D_t の影響は、気液接触面積の大きさに関与する攪拌羽根の作用が槽横方向にあまり拡がらず、羽根周辺に限定されることによって現われたと考えられる。このことは、槽下部液層中のガスホールドアップが羽根近傍では大きく、羽根の位置から離れた槽横方向においてその値がきわめて小さいことから推定される⁶⁾。

2.7 槽径の影響

k_L および $a' \cdot (L/D_t)$ におよぼす D_t の影響を、Fig. 2-14 に示す。同図から k_L は同一の Fr において D_t の 1/2 乗に比例することがわかる。また、 $a' \cdot (L/D_t)$ は D_t の影響を受けないことを示している。

2.8 実験的相関関係

以上の結果から、 k_L および a' は Eqs. (6), (7) で、それぞれ表わされる。

$$k_L = K_1 \cdot \varepsilon \cdot D_t^{1/2} \cdot N_i^{1/2} \cdot n_b^{1/5} \cdot Fr^{1/2} \quad (6)$$

$$a' = K_2 \cdot (L/D_t)^{-1} \cdot N_i^{1/2} \cdot n_b^{1/5} \cdot Fr^{1/2} \quad (7)$$

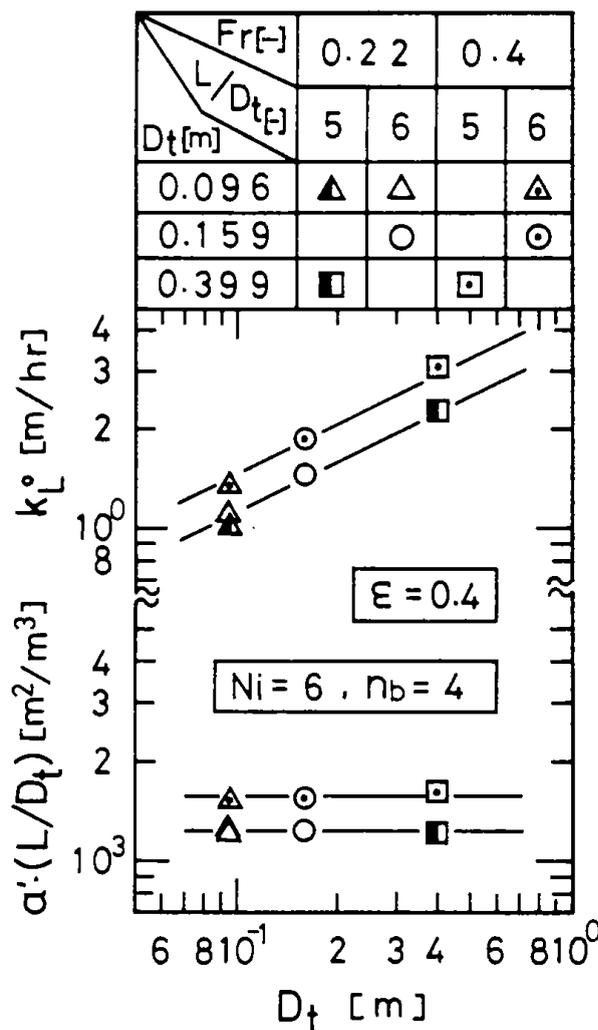


Fig. 2-14 Effects of vessel diameter on k_L and $a' (L/D_t)$

Fig. 2-15 に図示の結果から、 K_1 、 K_2 は次のようになる。

$$K_1 = 5.55 \quad (6)'$$

$$K_2 = 790 \quad (7)'$$

Eqs. (6), (7) から、 $k_L \cdot a' \propto \varepsilon \cdot N_i \cdot Fr \cdot n_b^{1/5} \cdot D_t^{1/2}$ の関係が成立する。安藤ら^{1,2,3,5)} は、 $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-O}_2$ 系の吸収実験から $k_a \cdot a$ を求め、 $K_a \cdot a \propto (L/D_t)^{-1} \cdot N_i \cdot Fr$ 、また著者、安藤ら⁵⁾ は同じ系を用いた実験から、 $K_a \cdot a \propto Fr \cdot D_t^{1/2}$ の関係が成立することを実験的に明らかにしている。液相拡散係数の補正を行えば、本実験の結果の値とこれらの既応の値とはほぼ一致する。したがって、Eqs. (6), (7) は既応の総括吸収容量係数から、 k_L または a' を推定する際に使用できると考えられる。

今、 $(a' - a_0) \cdot D_t$ を、幾何学的相似条件における気液接触面積の増加量に対する静止時の接触面

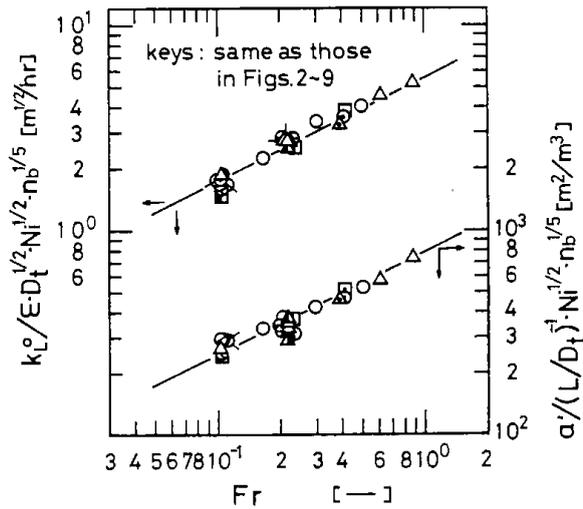


Fig. 2-15 Correlation of $k_L^0 / \epsilon \cdot D_t^{1/2} \cdot n_b^{1/5}$ and $\alpha' / (L/D_t)^{-1} \cdot N_i^{1/2} \cdot n_b^{1/5}$ with Froude number

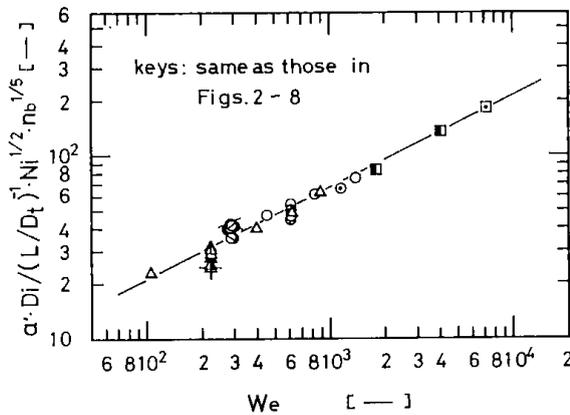


Fig. 2-16 Plot of $\alpha' D_i / (L/D_t)^{-1} \cdot N_i^{1/2} \cdot n_b^{1/5}$ vs. Weber number

積の比に比例する量とすれば^{12,13)}、本実験条件下では $(\alpha' - \alpha_0) \cdot D_i \approx \alpha' \cdot D_i$ で近似できる。 $\alpha' \cdot D_i$ は一般にウェーバ数 We に影響されると考えられる。本実験において、 α' に及ぼす界面張力の影響を検討してはいないが $D_i^3 n^2$ に比例する量として We を用いれば、 $\alpha' \cdot D_i$ は Fig. 2-16 に図示のように We で相関される。本実験の範囲内では、同図の関係より、下記の実験的相関が得られ、フルード数 Fr の影響は、無次元項では直接現われない。

$$\alpha' \cdot D_i = 2.12 (L/D_t)^{-1} \cdot N_i^{1/2} \cdot n_b^{1/5} \cdot We^{1/2} \quad (8)$$

なお、ウェーバ数の算出に当り、密度、界面張力は水の値を用いた。

結言

平羽根タービンを取付けた邪魔板付横型攪拌槽内の総括吸収容量係数を、擬一次反応を伴う

CO_2 - NaOH 系の吸収実験より求め、これらの値より液相物質移動係数と気液接触面積を得た。液相物質移動係数と気液接触面積におよぼす操作条件ならびに攪拌羽根段数、羽根の枚数、槽長、槽径の影響について検討し、実験式 Eqs. (6), (7) を得た。また、気液接触面積に関する無次元式 Eq. (8) を得た。

〔謝辞〕本研究の推進に当り、御指導を頂きました北大工学部遠藤一夫教授、室蘭工大安藤公二助教授に感謝いたします。

Nomenclature

- a = contact area of gas-liquid per unit Volume of liquid [m²/m³]
- a' = contact area of gas-liquid per unit volume of vessel (= $a \cdot \epsilon$) [m²/m³]
- C = concentration of reactant in liquid [kg-mol/m³]
- D_A = liquid-phase diffusivity of CO_2 [m²/hr]
- D_i = diameter of impeller [m]
- D_t = diameter of vessel [m]
- Fr = Froude number (= $n^2 D_i / g$) [-]
- H = Henry's law constant [atm·m³/kg-mol]
- $K_G \cdot a'$ = over-all volumetric coefficient based on gas-phase [kg-mol/m³·hr·atm]
- $k_G \cdot a'$ = volumetric gas-phase mass transfer coefficient based on the vessel volume [kg-mol/m³·hr·atm]
- K_L = liquid-phase mass transfer coefficient for chemical absorption [m/hr]
- k_L^0 = liquid-phase mass transfer coefficient for physical absorption [m/hr]
- $k_L^0 \cdot a'$ = volumetric liquid-phase mass transfer coefficient for physical absorption [1/hr]
- k_r = reaction rate constant [m³/kg-mo·hr]
- L = length of vessel [m]
- N_A = gas absorption rate [kg-mol/m²·hr]
- N_i = number of impellers [-]
- n = rotational speed of impeller [1/sec], [1/hr]
- n_b = number of blades [-]
- p = partial pressure of gas component [atm]
- u_g = superficial velocity of gas based on empty vessel [m/hr]

- We =Weber number= $D_i^3 n^2 \rho_l / \sigma_l$ [-]
- ϵ =liquid holdup [-]
- ρ_l =density of liquid [kg/m³]
- σ_l =interfacial tension [kg/hr²]
- (Subscripts)
- A =CO₂
- B =OH⁻

Literature Cited

- 1) Ando, K., H. Tabo and K. Endoh:*J.Chem.Eng. Japan*, **5**, 193(1972)
- 2) Ando, K. and K. Endoh:*Kagaku Kōgaku*, **37**, 528(1973)
- 3) Ando, K., T. Fukuda, K. Sato and K. Endoh:*ibid.*, **38**, 540(1974)
- 4) Ando, K., M. Hachiyonagi, N. Naito and H. Tabo:*Memories of Muroran Inst. Technol., Muroran, Japan*, **7**(2), 483 (1971)
- 5) Fukuda, T., K. Ando, T. Sato and K. Endoh:*Kogyo Yosui*, No. **219**, 19(1976)
- 6) Fukuda, T., K. Idogawa, M. Miura, K. Ikeda

and K. Endoh:Preprint of 42th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs. Japan, Hiroshima, D309(1977)

- 7) Fukuda, T., K. Idogawa, K. Ikeda, K. Ando and K. Endoh:Preprint of Hokkaido Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, B21(1979)
- 8) Hikita, H. and S. Asai:*Kagaku Kōgaku*, **27**, 823, (1963)
- 9) Hikita, H. and S. Asai:*ibid.*, **28**, 1017(1964)
- 10) Seidell, A. and W. F. Linke, "Solubilities", vol. I, 4th ed., p. 460, American Chem. Soc., Washington, D. C. (1958)
- 11) Onda, K., E. Sada, T. Kobayashi, S. Kito and K. Ito:*J. Chem. Eng. Japan*, **3**, 18(1970)
- 12) Tamaki, Y., A. Harada and S. Ito:*Kagaku Kōgaku*, **38**, 601(1974)
- 13) Tamaki, Y., A. Harada and S. Ito:*Kagaku Kōgaku Ronbunshu*, **2**, 154(1976)
- 14) Tepe, J. B. and B. F. Dodge:*Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **39**, 255(1943)
- 15) Wales, C.E.:*A.I.Ch.E. Journal*, **12**, 1166(1966)

2・3 横型攪拌槽内の気液分布測定

福田隆至・三浦正勝・井戸川 清

緒言

横型攪拌式の装置を気液間の接触装置として使用する場合、気液接触機構を明らかにする必要があるが、そのためには、攪拌羽根の作用によって液相内に巻き込まれるガスの挙動ならびに装置内の上部空間中に掻き上げられる液の挙動に関する知見が必要である。

横型攪拌槽の攪拌動力^{1,2,3,4}、液混合特性⁵、物質移動速度^{6,7,8}等については比較的多くの報告がある。しかし、前述の、装置内のガスおよび液の挙動についてはその報告が見当たらない。そこで、ガンマ線密度計を用いて、装置内部の気液分布を測定し、装置の回転軸方向ならびに垂直方向におけるガスおよび液の滞在量におよぼす操作条件の影響を明らかにした。

1・実験装置

気液分布測定用の装置の組立図を Fig. 2-17

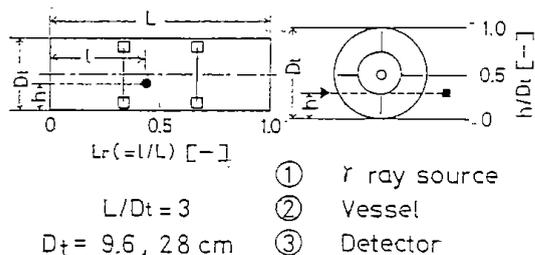
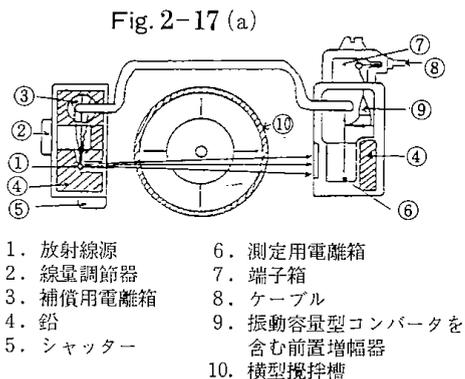


Fig. 2-17 Experimental apparatus

(32)

(a)に示した。横型攪拌槽を跨ぐ架台にガンマー線の線源部と検出部を固定する。この架台は、この外側に設けられたもう一つの架台の内側に組み込まれている。したがって、線源部と検出部が一体化された密度計は、攪拌槽の回転軸方向、垂直方向の任意の位置に移動できる。検出器の前面には長さ40mm、直径11mmまたは28mmのコリメータを取付けた。

横型攪拌槽本体は、直径 $D_t=0.096\text{m}$ 、 0.283m のアクリル樹脂製である。槽長 L と槽径 D_t の比、 $L/D_t=3$ とし、Fig. 2-17 (b)に示すように槽長を3等分する位置に攪拌羽根2段を取付けた。攪拌羽根としては真鍮製の平羽根タービンを用いた。羽根寸法比は既報^{1,5)}の場合と同一とした。なお、攪拌槽の内部には邪魔板を設けていない。

2・ガスおよび液分布の測定法

物質を透過するガンマー線の強さはEq. (1)で表わされる。

$$I = I_0 \cdot B \exp(-\mu_n \cdot t) = I_0 B \exp(-\mu_m \cdot \rho \cdot t) \quad (1)$$

ここに、 I_0 、 I :入射および透過後のガンマー線の強さ、 B :再生係数(build up factor)、 μ_n 、 μ_m :それぞれ線吸収係数、質量吸収係数、 ρ :密度、 t :透過層の厚さである。

今、ガンマー線の平行線束が、Fig. 2-18に示すように、横型攪拌槽内を貫ぬく場合のガンマー線の減衰を考える。

槽壁を p 、水層を w 、空気層を a とすれば、槽内が空気、水、水と空気で満たされた時のガンマー線の透過後の強さはそれぞれEqs. (2)から(4)となる。

$$I_a = I_0 B_a \exp\{-(\mu_{np} \cdot t_p + \mu_{na} \cdot t_a)\} \quad (2)$$

$$I_w = I_0 B_w \exp\{-(\mu_{nw} \cdot t_w + \mu_{nw} \cdot t_w)\} \quad (3)$$

$$I_{aw} = I_0 B_{aw} \exp\{-(\mu_{np} \cdot t_p + \mu_{na} \cdot t'_a + \mu_{nw} \cdot t'_w)\} \quad (4)$$

Eqs. (3), (4)にEq. (2)を代入すれば、Eqs. (5), (6)となる。

$$I_w = I_a B_w' \exp\{\mu_{nw} \cdot t_w - \mu_{na} \cdot t_a\} \quad (5)$$

$$I_{aw} = I_a \cdot B_{aw}' \exp\{-(\mu_{nw} \cdot t'_w + \mu_{na} \cdot t'_a - \mu_{na} \cdot t_a)\} \quad (6)$$

ただし、 $B_w/B_a = B_w'$ 、 $B_{aw}/B_a = B_{aw}'$ 。

槽内のガンマー線の平行線束が透過する体積中に含まれる液量率を ϵ_L とすると

$$t_w'/t_w = \epsilon_L \quad (7)$$

$$t'_a/t_a = 1 - \epsilon_L = \epsilon_G \quad (8)$$

したがって、Eqs. (5), (6)はEqs. (9), (10)となる。

$$\ln(I_a/I_w) = B_w' (\mu_{nw} - \mu_{na}) t \quad (9)$$

$$\ln(I_a/I_{aw}) = B_{aw}' (\mu_{nw} - \mu_{na}) \epsilon_L \cdot t \quad (10)$$

使用したガンマー線密度計では、電離箱に生じた電流値を対数変換素子を用いて線形化し、指示値を電圧として取り出している。再生係数 B は物質の種類、大きさおよび幾何学的配置などによって定まるが、Eqs. (9), (10)の B_w' 、 B_{aw}' を等しいとおけば、密度の指示値 D を用いて、 ϵ_L および ϵ_G は上式の関係から

$$\epsilon_L = \frac{D_{\epsilon=x} - D_{\epsilon=0}}{D_{\epsilon=1.0} - D_{\epsilon=0}} \quad (11)$$

$$\epsilon_G = 1 - \epsilon_L = \frac{D_{\epsilon=1.0} - D_{\epsilon=x}}{D_{\epsilon=1.0} - D_{\epsilon=0}} \quad (12)$$

で表わされる。なお、 ϵ_L 、 ϵ_G の測定にあたっては、

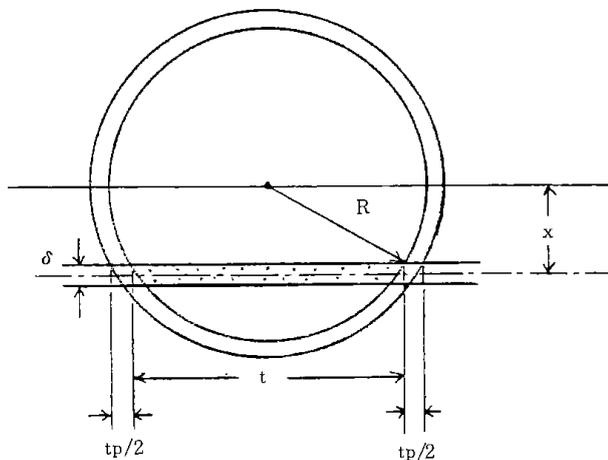


Fig. 2-18 View of r-beam path

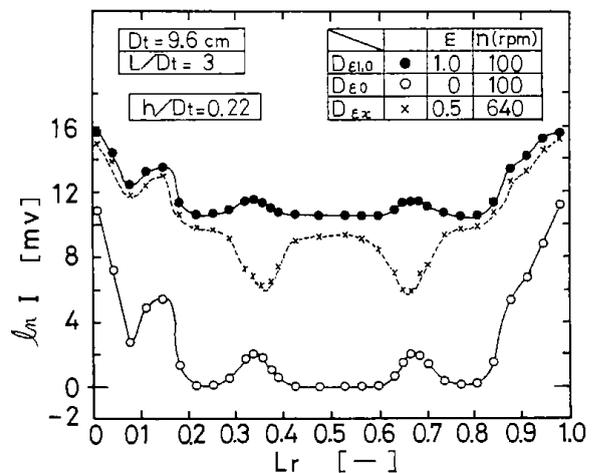


Fig. 2-19 γ -beam absorption on the direction of horizontal axis of the vessel at $\epsilon=1.0$ and $\epsilon=0$

測定点での $D_{\epsilon=0}$ を、密度計の調整により、零に合わせた。

3・実験結果および考察

Fig. 2-19 に横型攪拌槽回転軸方向の、 $\epsilon = 0$ と $\epsilon = 1.0$ における指示値を示した。槽長の相対距離 $L_r = 0.33$ と 0.66 の位置に2つのピークが認められる。この位置は攪拌羽根の取付位置であり、この影響が現われている。 $\epsilon = 0$ と $\epsilon = 1.0$ の時の指示値の差は、羽根の位置では幾分小さくなっている。この理由としては、ガンマー線が金属羽根を透過する際に、2次エネルギーを放出するが、 $\epsilon = 0$ の場合にはこの影響が大きく現われ、 $\epsilon = 1.0$ の場合には2次のエネルギーが水によって吸収されたために、その影響が小さくなったと考えられる。したがって、各測定位置の $\epsilon = 0$ と $\epsilon = 1.0$ の指示値を用いて、 ϵ_L または ϵ_L を求めなければならない。

3・1 流動状態の変化と ϵ_L の変化の対応

邪魔板を有しない横型攪拌槽内の気液流動状態は、羽根基準のフルード数 N_{Fr} の増加に従い、 A_1 、 A_2 、 B 状態に変化する¹⁹⁾。 A_1 は気液接触の良好な状態、 B は槽内液が中空回転液層の状態、 A_2 はこれらの中間の状態である。2つの攪拌羽根取付位置の中間 $L_r = 0.5$ 、槽の垂直方向の相対高さ $h/D_t = 0.17$ における ϵ_L と N_{Fr} の関係を Fig. 2-20 に示した。同図から、 ϵ_L は $N_{Fr} < 0.7$ までは徐々に低下し、 $0.7 < N_{Fr} < 2$ では急激に低下し、 $N_{Fr} > 2$ では ϵ_L のある値に突然変化している。流動状態の観察結果から、 $N_{Fr} < 0.7$ では A_1 状態であり、測定位置における液中のガス滞在量は小さい。 $0.7 < N_{Fr} < 2$ では、 A_2 状態となり、中空回転液層形成への過渡的状态で、中空内径近傍は乱れ、この近傍に気液混合層の厚い層が形成されている。また、 $N_{Fr} > 2$ になると完全な中空回転液層の B 状態を維持している。 $\epsilon = 0.5$ の場合、 B 状態の中空部は $h/D_t = 0.147$ から 0.646 の範囲に生ずることになる。したがって、測定位置 $h/D_t = 0.17$ では A_1 、 A_2 、 B の状態変化の現われる場所であり、同図の結果は ϵ_L の変化の様子をきわめて明瞭に表わしている。同図中には動力数 N_p と N_{Fr} の関係も示したが、流動状態の変移点は相互に一致している。したがって、ガンマー線密度計によって、横型攪拌槽内の気液の挙動をかなり正確に把握しうることが明らかとなった。

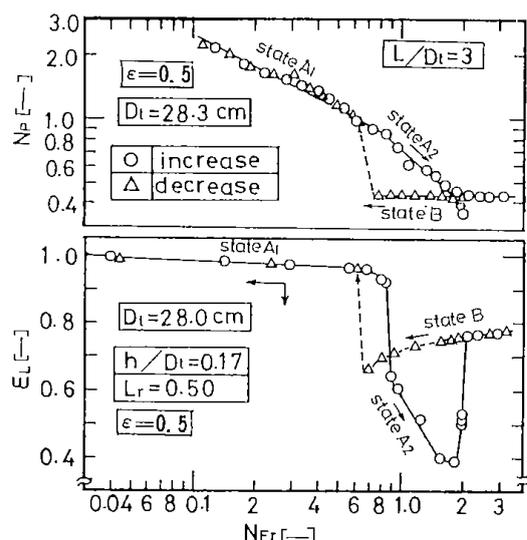


Fig. 2-20 Relation of the fraction of liquid volume with Froude number

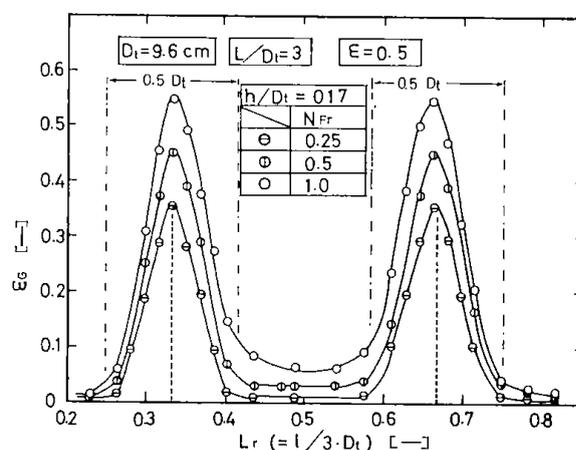


Fig. 2-21 Fraction of gas volume on the direction of horizontal axis at lower part of the vessel ($D_t = 0.096$ m)

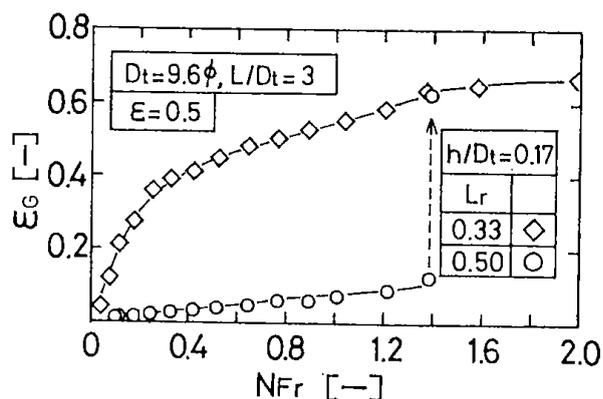


Fig. 2-22 Effect of Froude number on the fraction of gas volume in the midst of impeller's location

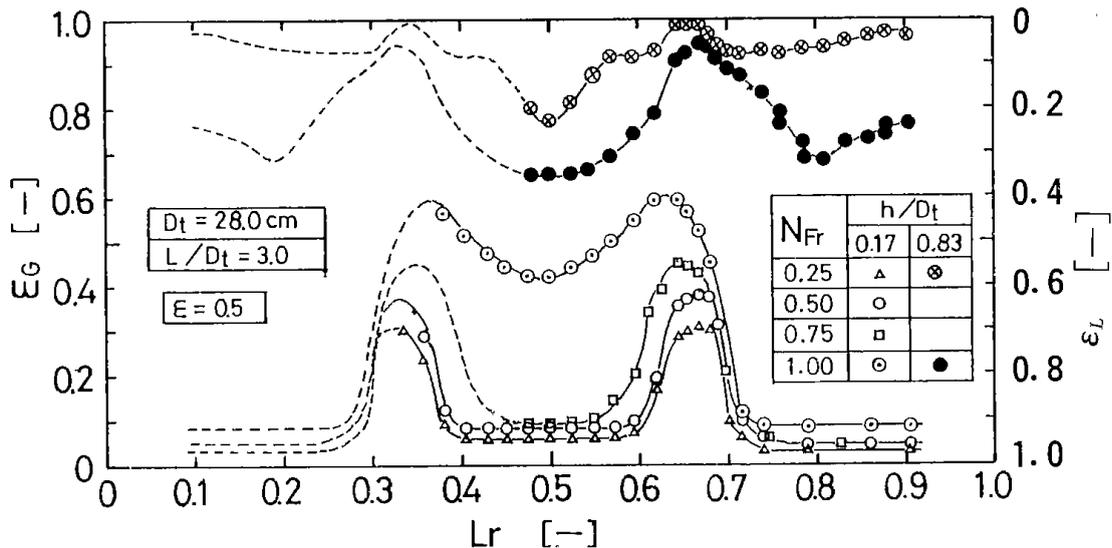


Fig. 2-23 Fraction of liquid volume on the direction of horizontal axis at lower and at upper part of the vessel ($D_t=0.283\text{m}$)

3・2 装置の回転軸方向の気液分布

3・2・1 液相中のガスの分布

槽下部液相中に滞留するガスの割合 ϵ_G の、槽長さ方向の値を測定し、Fig. 2-21 に示した。同図から、 $D_t=0.096\text{m}$ 、槽横方向の相対距離 $L_r=0.33$ と 0.66 の羽根の位置で ϵ_G は極大を示し、しかも、この値は N_{Fr} が増加するにつれて増加している。一方、2翼の中間の位置、 $L_r=0.5$ 近傍では ϵ_G は小さく、 N_{Fr} が増加してもこの値はあまり増加しないことを示している。Fig. 2-22 に、 $L_r=0.33$ と 0.5 における ϵ_G と N_{Fr} との関係を示した。図示の結果より、 $N_{Fr}=1.4$ で、2翼の中間の ϵ_G は急激に増加しているが、これは流動状態 A_2 となったことによると考えられ、必ずしも液相中の気泡量の増加を意味しない。Fig. 2-23 に、 $D_t=0.283$ の装置を用いた場合の結果を示した。Fig. 2-21 に図示の、 $D_t=0.096\text{m}$ の場合と同様、攪拌羽根近傍では ϵ_G は極めて大きい、2翼の中間位置の ϵ_G は極めて小さい。なお、Fig. 2-23 に示した、 $N_{Fr}=1.0$ 、 $L_r=0.5$ 、 $h/D_t=0.17$ のデータは $D_t=0.096\text{m}$ の装置に比べて非常に大きくなっている。この差は、コリメータの径の大きさの影響が測定結果に現われたものと思われる。すなわち、 $D_t=0.096\text{m}$ の場合のコリメータの径は 2.8cm 、 $D_t=0.283\text{m}$ の場合 1.1cm を用いているので、前者においては、 $L_r=0.5$ 、 $h/D_t=0.17$ の広い範囲の ϵ_G の平均値を示しているのに対して、 $D_t=0.283\text{m}$ の場合は、Fig. 2-20 に述べたように極めて限定された空間の ϵ_G であるためと思われる。したがっ

て、Fig. 2-21 から Fig. 2-23 に図示の結果より、羽根によって巻き込まれた気泡の、槽横方向への移動は小さい。換言すれば、羽根による槽横方向への液吐出流量はかなり小さいことを意味している。

3・2・2 気相中の液の分布

攪拌羽根によって、槽上部空間に掻き上げられる液の動的滞在割合 ϵ_L を測定し、Fig. 2-24 に示した。同図から、 N_{Fr} が小さい場合、液は上部内壁に達しないが、 N_{Fr} が増加するにつれて上部空間に到達し、内壁を伝わって下部液相中に流下する状況がわかる。流動状態の観察によれば、羽根に掻き上げられた液流は、羽根を中心として槽上部内壁を放射状に流れ、2翼の中間の位置では、

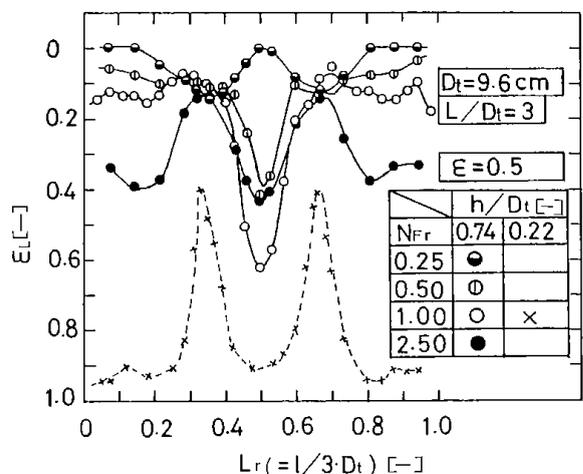


Fig. 2-24 Fraction of liquid volume on the direction of horizontal axis at upper part of the vessel ($D_t=0.096\text{m}$)

これらが合流し、内壁に沿って下部液相中に流下する。Fig. 2-24 の、 $h/D_t=0.83$ における ϵ_L は $D_t=0.283\text{m}$ の場合の結果を示したものであるが、Figs. 2-23, 2-24 に図示の結果はいずれも観察結果とよい一致を示している。これらの結果は多段翼を用いた場合の、液の混合機構の解明に際して重要なヒントを与えるものである。

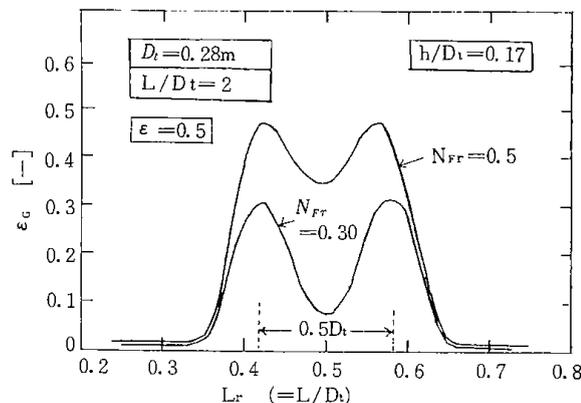


Fig. 2-25 Fraction of gas volume on the direction of horizontal axis at lower part of the vessel when impellers are brought close together.

3・2・3 攪拌羽根配置間隔の影響

2つの攪拌羽根の配置間隔を $0.5D_t$ 、すなわち、 $\Delta L_r = 0.166$ とした場合の、液相中の ϵ_L をFig. 2-25に示した。同図より、 $N_{Fr} = 0.50$ の比較的小さい回転速度においても、 $L_r = 0.5$ の2翼の間における ϵ_L は大きな値となっている。本装置条件では、流動状態 A_1 と A_2 の変転点を示すフルード数は $N_{Fr} = 1$ 近傍である¹⁰から A_1 状態にある。同図中の $N_{Fr} = 0.5$ における、2翼中間の ϵ_L は、2翼間の相互作用が現われた結果と考えられる。安藤、著者ら¹⁰は攪拌動力の測定により、2翼の相互作用の現われる羽根配置間隔 l の最大値は $l = 0.5D_t$ であり、これより小さくなると攪拌動力が減少することを明らかにしている。Fig. 2-25に図示の結果は、上部内壁に沿って流下する2翼の中間位置での液量が翼配置間隔が小さくなることによって増加し、流下液によって巻き込まれる気泡量が増加するために現われたと考えられる。その結果、攪拌動力が低下したとすれば既述の結果をもよく説明することができる。

3・3 垂直方向の気液の分布

$L_r = 0.5$ における槽の垂直方向の気液の分布を ϵ_L で表わし、Fig. 2-26に示した。同図中で、 N_{Fr}

$= 0$ における $h/D_t = 0.5$ の ϵ_L の値は静止気液境界面を表わしているが、この位置に攪拌軸があるため、この影響が現われている。2翼の中間位置における槽上部の ϵ_L の値は $N_{Fr} = 0.25$ 程度においてもかなり大きな値を示している。また、 h/D_t が0.5から0.7の位置で ϵ_L が増加するのは攪拌羽根によって槽内壁に沿って持ち上げられる液量が増加するためと思われる。したがって、同図から流動状態 A_1 から A_2 に至る過程で、槽上部における液の挙動が重要な役割を果す様子が明らかとなった。

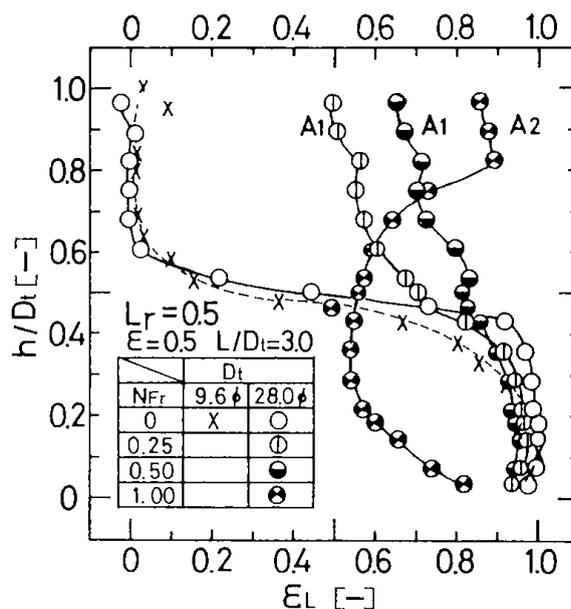


Fig. 2-26 Distribution of the fraction of liquid volume on the vertical direction

結言

ガンマー線密度計を用いて、槽内に邪魔板を有しない横型攪拌槽の気液分布の測定を行った結果、

1) 槽内液相中のガスの割合は攪拌羽根近傍で大きくなり、2翼の中間位置では非常に小さいことが明らかとなった。したがって、気液接触操作では羽根の作用は羽根周辺で大きく現われることが推定された。

2) 2つの攪拌羽根の相互作用は、槽上部へ掻き上げられ、羽根によって等分されて落下する液流が増すと現われるようになる。攪拌羽根の配置間隔を小さくすると、この落下流の影響が大きくなる。攪拌羽根の相互作用の現われる羽根配置間隔は既述の結果とほぼ一致した。

〔謝辞〕本研究に対して御指導を頂きました北大工学部遠藤一夫教授に感謝いたします。

Nomenclature

B	=buildup factor	[—]
D	=detector output	[mV]
D_t	=diameter of vessel	[m]
h	=height of vessel	[m]
I	=intensity of radiation after passage through the vessel	[r/hr]
I_0	=intensity of radiation without absorbent	[r/hr]
L	=length of vessel	[m]
L_r	=dimensionless length of vessel(= $L/3D_t$)	[—]
ΔL_r	=difference in dimensionless length	[—]
l	=distance between adjacent impellers	[m]
N_{Fr}	=Froude number(= $Di \cdot n^2 / g$)	[—]
N_p	=power number(= $gc \cdot P / \rho \cdot n^3 \cdot Di^5$)	[—]
t	=thickness	[m]
ε	=ratio of liquid volume to vessel volume	[—]
ε_g	=gas volume fraction in the γ -beam path	[—]
ε_L	=liquid volume fraction in the γ -beam path	[—]
μ_n	=absorption coefficient	[m ⁻¹]
μ_m	=absorption coefficient	[m ² /kg]

ρ =density [kg/m³]

<Subscripts>

a =air

w =water

aw =mixture of air and water

Literature cited

- 1) Ando, K., H. Hara and K. Endoh: *Kagaku Kōgaku*, **35**, 466 (1971)
- 2) Ando, K. and K. Endoh: *Kagaku Kōgaku*, **36**, 1151 (1972)
- 3) Tamaki, Y. and S. Ito: *Kagaku Kōgaku*, **37**, 725 (1973)
- 4) This Report, chapter 2, 2-4
- 5) Ando, K., T. Fukuda and K. Endoh: *Kagaku Kōgaku*, **38**, 460 (1974)
- 6) Ando, K., H. Tabo and K. Endoh: *J. Chem. Eng. Japan*, **5**, 193 (1972)
- 7) Fukuda, T., K. Idogawa, K. Ikeda, K. Ando and K. Endoh: Preprint of Hokkaido Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, B21 (1979)
- 8) Idogawa, K., K. Ikeda, T. Fukuda, K. Ando and K. Endoh: Preprint of Hokkaido Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, B20 (1979)
- 9) This Report, Chapter 2, 2-6
- 10) Ando, K., T. Fukuda and K. Endoh: *Kagaku Kōgaku*, **38**, 540 (1974)

2.4 邪魔板付横型攪拌槽内の液相物質移動係数と気液接触面積におよぼす攪拌動力の影響

福田隆至・井戸川 清・池田光二

緒言

横型攪拌槽を気液間の接触反応器として使用する場合、槽の設計ならびに反応操作解析の際に、物質移動係数、気液接触面積などと攪拌所要動力の関係を推定する必要がある。玉木ら^{1), 2)}は低回転域で、攪拌槽内に邪魔板は取付けない装置の液相物質移動係数と気液接触面積を測定し、これらの攪拌動力の関係を明らかにしている。

安藤ら^{3, 4, 5, 6)}は邪魔板付、邪魔板なしの両種の横型攪拌槽の気液接触能を総括吸収容量係数を用いて評価し、槽内に邪魔板を取付けることによって気液接触能は著しく大きくできると報告している。しかし、邪魔板付槽の液相物質移動係数と気液接触面積とにおよぼす攪拌動力の関係については、これまでに、明らかにされていない。

著者らは第2章第2節で、擬一次反応を伴うガス吸収実験により、邪魔板付槽の液相物質移動係数 k_L^0 と気液接触面積 a' を求め、これらと操作条件、装置条件との関係を明らかにした⁹⁾。本報告では k_L^0 および a' と攪拌動力との関係を明らかにしている。

1. 実験装置と方法

使用した実験装置の概略は第2章第2節で使用したものと同様である。装置本体は槽径 $D_t = 0.184\text{ m}$ から 0.493 m である。槽内に邪魔板を設けた。攪拌羽根としては平羽根タービンを用いた。タービンおよび邪魔板の各部寸法比は既報⁶⁾の場合と同じである。装置寸法と実験条件をTable 2-4に示した。

Table 2-4 Experimental conditions

D_t [m]	L/D_t [-]	N_i [-]	ϵ [-]	n [rps]
0.184	2	1	0.3-0.7	2.5-8.0
0.184	2	2	0.3-0.7	2.5-8.0
0.184	2	3	0.2-0.6	2.5-8.0
0.283	2	1	0.3-0.7	2.0-6.5
0.283	3	2	0.3-0.7	2.0-6.5
0.493	4	3	0.2-0.6	1.5-3.0

攪拌動力の測定は2種類の方法を採用した。すなわち、 $D_t = 0.184\text{ m}$ および 0.283 m の装置については、ねじりバネのねじり角度を検出する市販のトルク計を、また、 $D_t = 0.483\text{ m}$ の装置については中間軸型トルク検出器を用いた。

2. 実験結果と考察

2.1 動力数とフルード数の関係

攪拌羽根段数 N_i を変化させた場合の攪拌所要

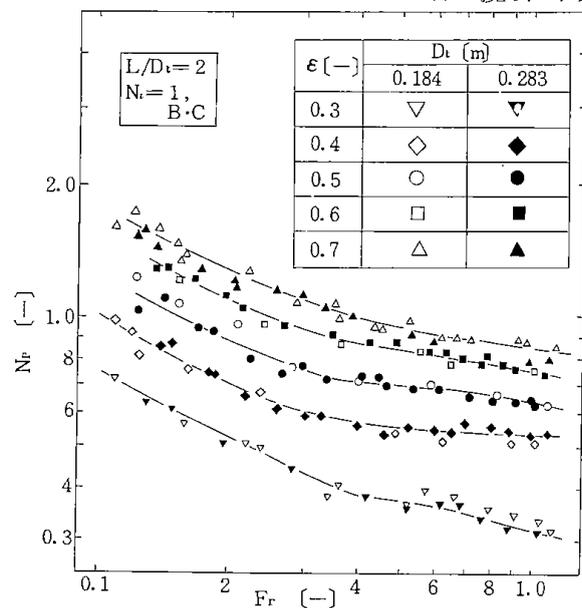


Fig. 2-27 Experimental correlation of N_p with Fr and ϵ

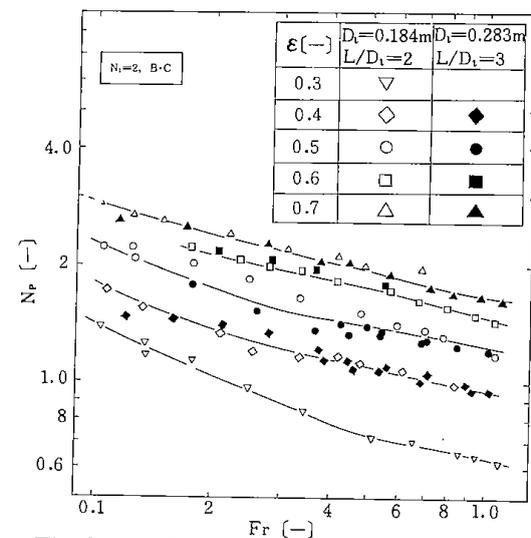


Fig. 2-28 Experimental correlation of N_p with Fr and ϵ

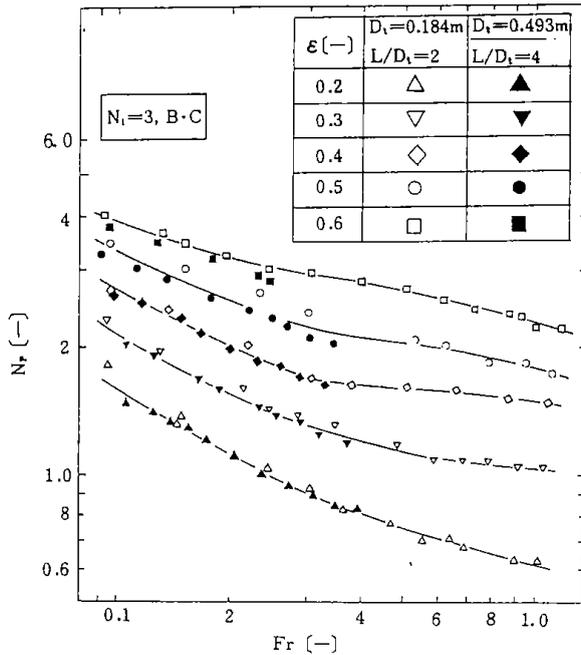


Fig. 2-29 Experimental correlation of N_p with Fr and ϵ

動力を測定し、その結果を動力数 N_p と Froude 数 Fr の無次元項で整理した。 $N_i = 1$ とした場合の結果を Fig. 2-27 に示した。同図は、幾何学的に相似な槽の動力数 N_p は Fr で相関されている。各液量率 ϵ に対して、槽径が異なる場合においても、 N_p と Fr の関係はほど同一となっており、安藤ら⁷⁾ の結果とも一致している。 $N_i = 2$ とし、槽長と槽径の比、 L/D_t を変化させた場合の結果を Fig. 2-28 に示した。また、 $N_i = 3$ とし、 L/D_t を変えた場合の結果を Fig. 2-29 に示した。 Figs. 2-28 および 2-29 に図示の結果から、 D_t 、 L/D_t の異なる装置条件においても、 N_i が同じであれば、 N_p と Fr の関係は同一となることがわかる。 Figs. 2-27 と 2-28 の結果は、2 段翼を用いた場合、 N_p は 2 倍になることを示している。また、 Figs. 2-27、 28、 29 の結果から、3 段翼を用いた場合にも、 N_p は単段翼の値の 3 倍となることがわかる。 Figs. 2-28、 29 の結果は、羽根の配置間隔として槽横方向の長さを $N_i + 1$ で等分した距離を採用している。したがって、隣接する羽根配置間隔の相対距離 l/D_t は 0.5 ~ 2 の条件で攪拌動力を測定したことになり、先に得られた結果⁶⁾ を $N_i = 3$ に対してさらに拡張して適用しうることが明らかとなった。以上の結果から、 $l/D_t \geq 0.5$ の条件では、 $N_i = 6$ まで、 N_p の加成性が成立するものとして以後の解析を行った。

2.2 液相物質移動係数と攪拌所要動力の関係

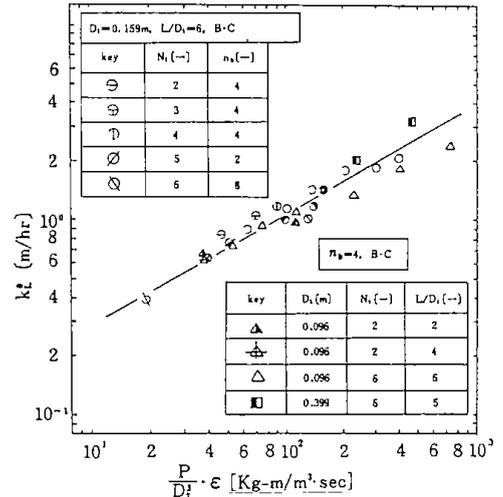


Fig. 2-30 Correlation of K_L with $P \cdot \epsilon / D_t^3$

Fig. 2-30 に液相物質移動係数 k_L^0 と攪拌所要動力の関係を示した。同図中、横軸項に含まれる P は攪拌に要した全動力であり、 Figs. 2-27 から 2-29 の結果を用いて算出した。同図の結果から、

$$k_L^0 = 0.08 (P \cdot \epsilon / D_t^3)^{0.55} \quad (1)$$

の関係が成立している。すなわち、 k_L^0 に槽長の影響が現われないことを示している。第 2 章第 2 節で得られた相関式 (Eq. (6)) 上にも槽長の影響が現われておらず、上述の結果を支持している。なお、 k_L^0 は単位液量当りの攪拌所要動力 P_{v_i} または単位装置容積当りの動力 P_{v_T} によって相関されなかった。

次に、液量率 ϵ の影響について検討する。同一槽、同一フルード数の条件では Fig. 2-31 に示すように、 $P \propto \epsilon$ の関係が成立する。そこで、 ϵ の影響を含まない動力として

$$P' = P / \epsilon \quad (2)$$

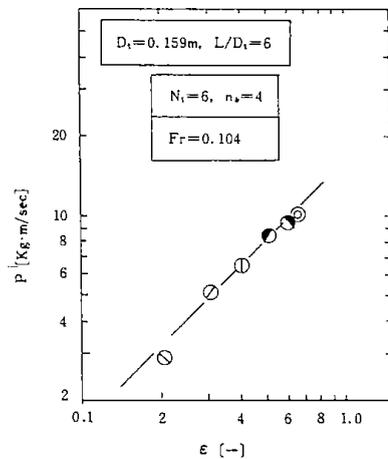


Fig. 2-31 Effect of liquid holdup on power consumption

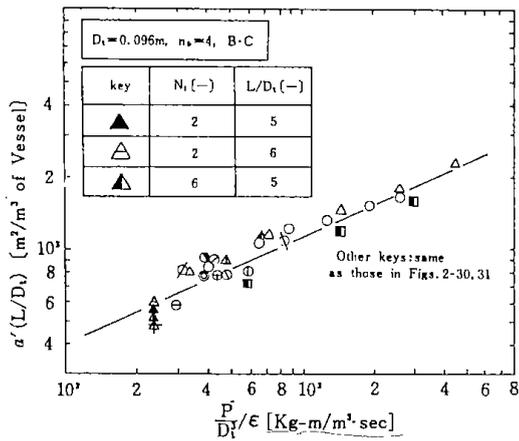


Fig. 2-32 Correlation of $a' \cdot (L/D_t)$ with $P/(D_t \cdot \epsilon)$

を定義すれば、

$$k_L^0 \propto (P' \cdot \epsilon^2 / D_t^3)^{0.55} \propto \epsilon^{1.1} \quad (1)$$

となる。Eq. (3)は第2章第2節で得られた実験式とほぼ一致することになる。

以上の結果を総合すれば、 k_L^0 から見た攪拌羽根の作用のおよぶ範囲として次のことが推定される。羽根の作用が有効に伝達される槽横方向の距離は、羽根の取付位置を含む D_t の長さとなること、および、羽根の作用は羽根の液浸の長さに比例することを意味している。

2.3 気液接触面積と攪拌動力の関係

単位装置容積基準の気液接触面積 a' と L/D_t の積、 $a' \cdot (L/D_t)$ と攪拌動力との関係をFig. 2-32に示した。図示の結果から、

$$a' \cdot (L/D_t) = 46.8 [P / (D_t^3 \cdot \epsilon)]^{0.45} \quad (4)$$

の関係が成立している。すなわち、 $a' \cdot (L/D_t)$ におよぼす動力の影響は攪拌羽根を中心とする槽横方向の距離 $l = D_t$ を囲む空間内の液量当りの攪拌動力に支配されることを表わしている。換言すれば、槽内の全気液接触面積 A は

$$A \propto \left(\frac{P}{\epsilon}\right)^{0.45} \cdot D_t^{0.55} = (P' \cdot D_t^3)^{0.45} \quad (5)$$

となり、 ϵ に支配されない動力 P' と攪拌羽根を含む空間 D_t^3 の平方根に比例して増加することになる。今、 k_L^0 と a' の積、 $k_L^0 \cdot a'$ におよぼす動力の影響をEqs. (1)と(4)から求めると、

$$k_L^0 \cdot a' \propto P / [D_t^3 \cdot (L/D_t)] = P_{VT} \quad (6)$$

となる。そこで、 Na_2SO_4 -空気系の吸収実験から求めた $D_t = 0.283\text{m}$, 0.493m および 1.0m ⁸⁾のデータを含めて、 $k_L^0 \cdot a'$ と P_{VT} の関係をFig. 2-33に示した。同図から、液量率の異なる場合も含めて、 $k_L^0 \cdot a'$ の P_{VT} の関係が成立しており、総括吸

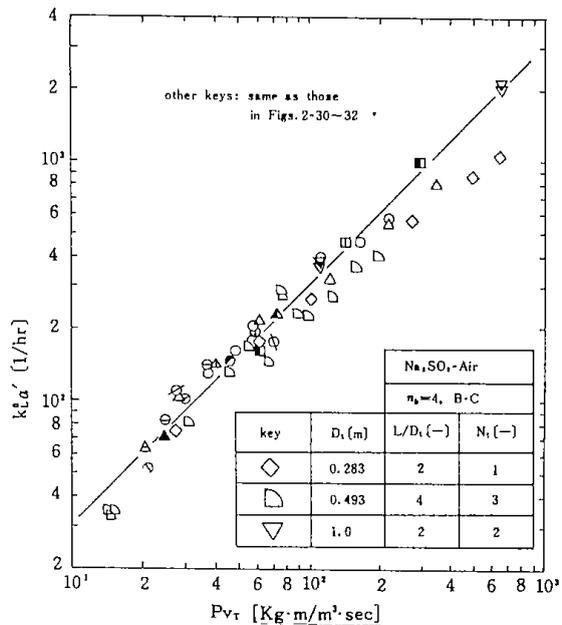


Fig. 2-33 Correlation of $k_L^0 a'$ with P_{VT}

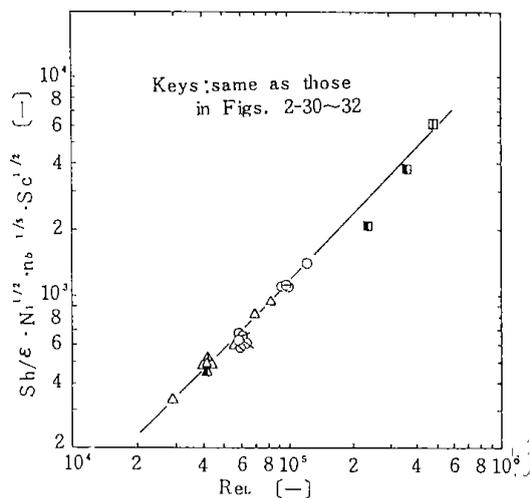


Fig. 2-34 Plot of $Sh/\epsilon \cdot Ni^{1/2} \cdot nb^{1/5} \cdot Sc^{1/2}$ vs. Re_L

収容量係数 $K_c \cdot a'$ に関する既応の結果⁴⁾の傾向と一致している。したがって、既応の結果から、Eqs. (1)および(4)を用いて k_L^0 または a' を推定することもできる。

2.4 液相物質移動係数の無次元相関式

2.2項で明らかにしたように、 k_L^0 におよぼす攪拌羽根の作用は羽根近傍に限定されることから、 k_L^0 は攪拌羽根周辺の気液流動状態に支配されることになる。そこで、第2章第2節の実験式(Eq. (6))を無次元化し、シャーウッド数 $Sh (=k_L^0 \cdot D_t / D_{CO_2})$ と羽根基準の液レイノルズ数 $Re_L (=n^2 \cdot D_t \cdot \rho_L / \mu_L)$ の関係として点綴し、Fig. 2-34に示した。同図の結果から、 Sh は異なる槽径を含め

て、 Re_L でよく相関され、実験式 Eq. (7) が得られる。

$$Sh = K_1 \cdot \varepsilon \cdot N_i^{1/2} \cdot n_b^{1/5} \cdot Re_L \cdot Sc \quad (7)$$

$$K_1 = 1.177 \times 10^{-2} \quad (7')$$

ここに、 Sc はシュミット数である。液粘度の影響については検討していないが、通常、液相物質移動係数の相関式に現われる $Sc^{1/2}$ を用いている。

結言

邪魔板付横型攪拌槽内の攪拌所要動力を測定し、前報⁹⁾の液相物質移動係数、気液接触面積のデータと攪拌所要動力との関係について検討した。液相物質移動係数は攪拌羽根を囲む空間 D_i^3 当りの攪拌動力の0.55乗に比例して増加すること、また、 $a' \cdot (L/D_i)$ は、 D_i^3 の単位液量当りの攪拌動力の0.45乗に比例して増加することがわかった。また、液相吸収容量係数 $k_L^0 \cdot a'$ は P_{vT} で相関され、 Na_2SO_3 -空気系の吸収実験から求めた $k_L^0 \cdot a'$ の値とほぼ一致した。したがって既応の $k_L^0 \cdot a'$ から、Eqs. (1), (4) を用いて k_L^0 および a' を算出することが可能であることがわかった。

Nomenclature

A	= total contact area of gas and liquid in the vessel	[m ²]
a	= contact area of gas and liquid per unit volume of liquid	[m ² /m ³]
a'	= contact area of gas and liquid per unit volume of the vessel	[m ² /m ³]
D_i	= diameter of impeller	[m]
D_{eO_2}	= liquid phase diffusivity of CO ₂	[m ² /hr]
D_t	= diameter of vessel	[m]
Fr	= Froude number (= $n^2 D_i / g$)	[-]
K_{Ga}	= Over-all absorption coefficient based on gas-phase	[kg-mol/m ³ ·hr·atm]
k_L	= liquid phase mass-transfer coefficient for chemical absorption	[m/hr]
k_L^0	= liquid phase mass-transfer coefficient for physical absorption	[m/hr]
L	= length of vessel	[m]
l	= distance of adjacent impellers	[m]
N_i	= number of impeller	[-]

N_p	= power number (= $P \cdot gc / \rho n^3 D_i^5$)	[-]
n	= rotational speed of impeller	[1/sec] [1/min]
n_b	= number of blades	[-]
P	= power consumption for agitation	[Kg·m/sec]
P'	= power consumption for agitation defined by Eq(3)	[Kg-m/sec]
P_{vL}	= power consumption per unit volume of liquid	[Kg-m/sec·m ³]
P_{vT}	= power consumption per unit volume of vessel	[Kg-m/sec·m ³]
Re_L	= liquid Reynolds number (= $n^2 D_i \rho_L / \mu_L$)	[-]
Sc	= Schmidt number (= $\mu_L / \rho_L D_L$)	[-]
Sh	= Sherwood number (= $k_L^0 D_i / D_L$)	[-]
ε	= ratio of liquid volume to vessel volume	[-]
μ_L	= viscosity of liquid	[kg/m·hr]
ρ_L	= density of liquid	[kg/m ³]

Literature Cited

- 1) Tamaki, Y., A. Harada and S. Ito: *Kagaku Kōgaku*, **38**, 601 (1974)
- 2) Tamaki, Y., A. Harada and S. Ito: *Kagaku Kōgaku Ronbunshū*, **2**, 154 (1976)
- 3) Ando, K., K. Endoh: *Kagaku Kōgaku*, **35**, 1379 (1971)
- 4) Ando, K., H. Tabo and K. Endoh: *J. Chem. Eng. Japan*, **5**, 193 (1972)
- 5) Ando, K. and K. Endoh: *Kagaku Kōgaku*, **37**, 528 (1973)
- 6) Ando, K., T. Fukuda, K. Sato and K. Endoh: *ibid.*, **38**, 539 (1974)
- 7) Ando, K., H. Hara and K. Endoh: *ibid.*, **35**, 466 (1971)
- 8) Fukuda, T., K. Ando, T. Sato and K. Endoh: *Kogyo Yosui*, No. **219**, 19 (1976)
- 9) Idogawa, K., K. Ikeda, T. Fukuda, K. Ando and K. Endoh: Preprint of Hokkaido Meeting of the Soc. of Chem. Engers., Japan, B 20 (1979)

2.5 双軸式横型攪拌槽の攪拌所要動力と総括吸収容量係数

福田隆至・井戸川 清・池田光二・遠藤一夫(北大工)

緒言

横型攪拌槽の装置性能の向上をはかるため槽内に邪魔板を取付ける方法¹⁾、回転軸を円筒の中心から片寄せさせる方法²⁾などが報告されている。双軸式横型攪拌槽は隣接する回転軸を互いに逆方向に回転させるため、槽内に邪魔板を取付けなくても気液の混相流動状態を生成させることができる。したがって、本装置は邪魔板の取付けが好ましくない場合の気液接触装置としても適用できる。また、比較的高濃度の懸濁液を用いる場合

も安定した操作が可能である。本報告では双軸式横型攪拌槽の攪拌所要動力、総括吸収容量係数を測定し、装置条件、操作条件との関係について検討した。また、邪魔板付きの単軸式横型攪拌槽との比較も行なった。

1. 実験装置および方法

実験装置の概要をFig. 2-35に示す。用いた攪拌槽本体は槽径 $D_t=0.283\text{m}$ 、槽長と槽径の比 $L/D_t=2$ の透明アクリル樹脂製の円筒槽である。

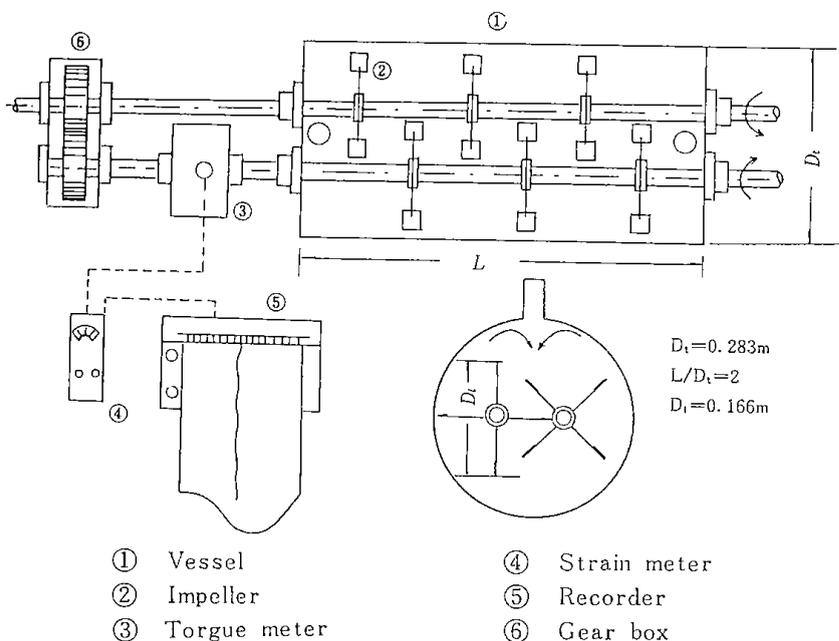


Fig. 2-35 Experimental apparatus

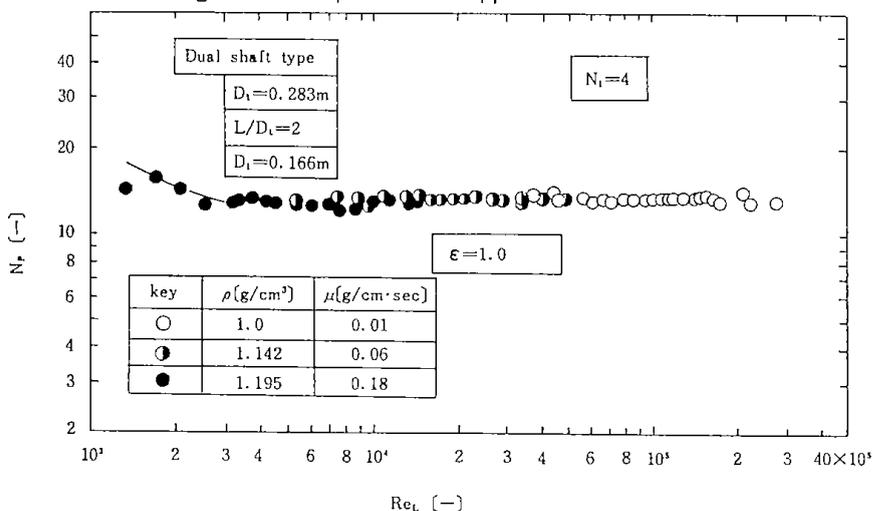


Fig. 2-36 Correlation of N_p with Re_L

回転軸は水平方向の槽直径を3等分する位置に2本取付けている。攪拌羽根は羽根径0.166mの平羽根タービン型のものを用い、Fig. 2-35に示すように、これを2本の回転軸上に交互に、等間隔で固定している。動力の測定には、回転トルクメータを用いて1本の回転軸当りのトルクを求め、その2倍量を駆動軸のトルクとした。攪拌液には水道水と水飴水溶液を用いた。総括吸収容量係数は亜硫酸ソーダ水溶液-空気系の酸化反応を、ガス流通式、液回分式で行って求めた。亜硫酸ソーダ水溶液の初濃度は0.3N、触媒として用いた硫酸銅の濃度は 10^{-3} mol/lである。反応温度は20°Cである。実験条件は次の通りである。液量率 $\epsilon = 0.3 \sim 1.0$ 、攪拌羽根回転数 $n = 1.17 \sim 17.7$ rps、攪拌羽根の段数 $N_i = 2, 4, 6$ 、ガスの空塔供給速度 $u_g = 320 \sim 540$ m³/m² hrとした。

2. 実験結果

2・1 動力数におよぼす諸因子の影響

槽内に液を満した場合(液量率 $\epsilon = 1.0$)の動力数 N_p と液レイノルズ数 Re_L との関係をFig. 2-36に示した。同図より、 N_p は液密度 ρ および液粘度 μ が異なる場合においても同一線上に相関されている。したがって、 $\epsilon = 1.0$ の場合の動力数は、縦型攪拌槽と同様に液レイノルズ数で相関されることがわかった。一方、ガス吸収およびガスの放散装置として本装置を使用する場合は、気・液二相が

存在するので、 $\epsilon < 1$ においては、槽内液の挙動は縦型攪拌槽では観測されない横型槽特有の流動状態を示す。したがって、以下の検討は、横型攪拌槽の気液接触操作として特に有効と考えられる液量率 $\epsilon = 0.3 \sim 0.7$ で行なった。 $\epsilon = 0.5$ の場合の動力数 N_p とフルード数 N_{Fr} との関係をFig. 2-37に示した。同図より、 N_p は攪拌羽根段数 N_i に比例して増加していることがわかった。また、異なる段数においても、フルード数のある値で異なる挙動を示す2つの直線で近似され、 N_p は、あるフルード数を境にして、フルード数の0.5乗と0.2乗に逆比例している。 N_i が4段の場合、 ϵ を変化させて、 N_p 対 N_{Fr} との関係として示したのがFig. 2-38である。 ϵ が0.4~0.7の範囲では流動状態の転移点が認められ、 ϵ が大きくなるにしたがって流動状態の転移に対するフルード数は低下することを示している。同図より、流動状態の転移点での N_p と N_{Fr} をそれぞれ N_{pC} 、 N_{FrC} として求め、これらと ϵ との関係をそれぞれ、Fig. 2-39, Fig. 2-40に示す。Fig. 2-39の結果から $N_{FrC} \propto \epsilon^{-1.7}$ の関係が成立し、実験式(1)が得られる。

$$N_{FrC} = 0.1 \cdot \epsilon^{-1.7} \quad (1)$$

N_{Fr} が N_{FrC} より小さい場合と、大きい場合の代表的な槽内のフローパタンを槽の軸断面方向より肉眼観察した。その結果、 $N_{Fr} < N_{FrC}$ の場合には、槽内の液は攪拌羽根によって押し上げられ、飛散して微細な液滴と気泡を発生する。 $\epsilon = 0.3$ の

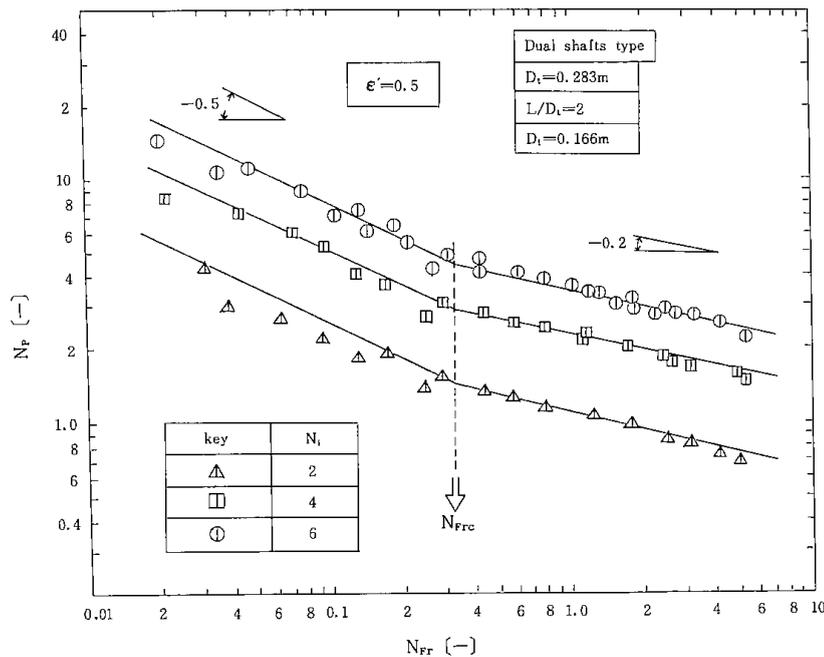


Fig. 2-37 Correlation of N_p with N_{Fr}

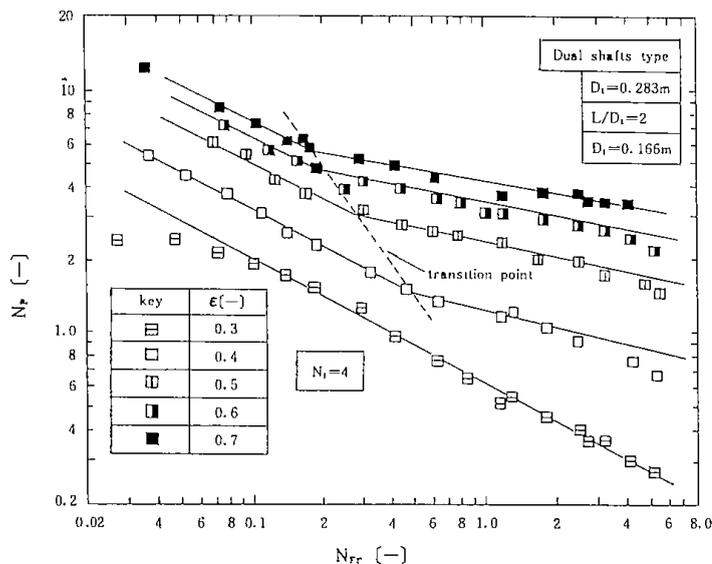


Fig. 2-38 Effects of N_{Fr} and ϵ on N_p

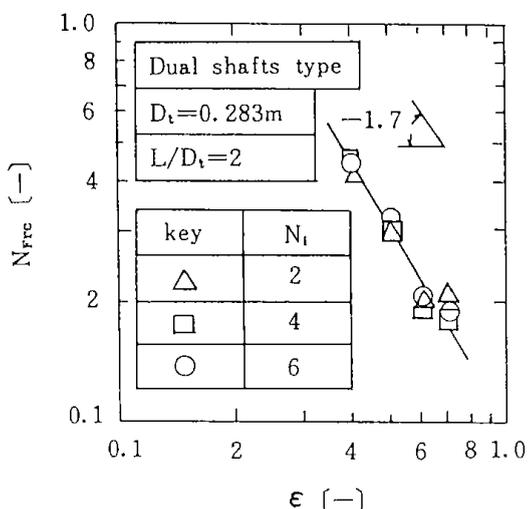


Fig. 2-39 Relation between N_{Frc} and ϵ

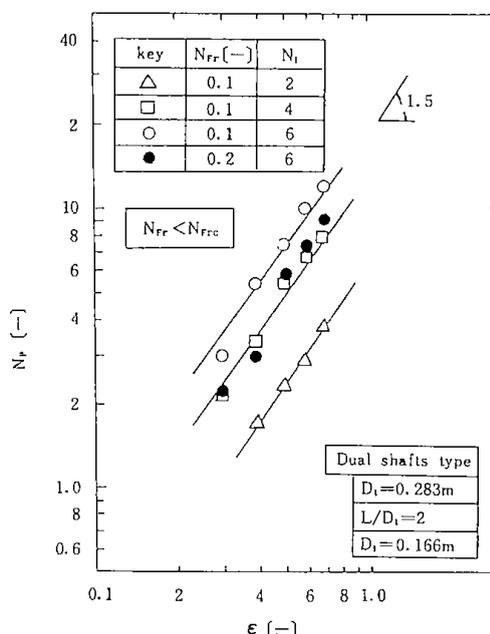


Fig. 2-41 Relation between N_p and ϵ in the range of $N_{Fr} < N_{Frc}$

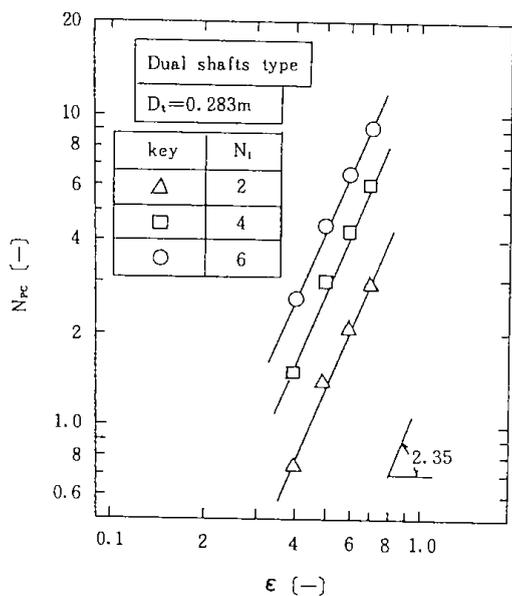


Fig. 2-40 Relation between N_p and ϵ

場合には、本実験範囲の N_{Fr} の全領域で、この流動状態を示した。 $N_{Fr} > N_{Frc}$ の場合には、微細な気泡を含んだ液は槽内いっばいに広がる。攪拌槽側面からの観察によれば、互に逆方向に回転している攪拌羽根によって押し上げられる液が互いに激しくぶつかり合い、剪断される様子が認められた。 $N_{Fr} < N_{Frc}$ の場合と、 $N_{Fr} > N_{Frc}$ の場合の N_p と ϵ との関係を図 2-41 および Fig. 2-42 に示した。図示の結果から、 $N_{Fr} < N_{Frc}$ の場合、 $N_p \propto \epsilon^{1.5}$ 、 $N_{Fr} > N_{Frc}$ の場合には、 $N_p \propto \epsilon^{2.0}$ の関係で表わされる。 $N_{Fr} < N_{Frc}$ の場合の、 N_p におよぼす諸因子の影響を N_p 対 $N_{Fr}^{0.5} \cdot N_i^{1.0} \cdot \epsilon^{1.5}$ との関係として表わ

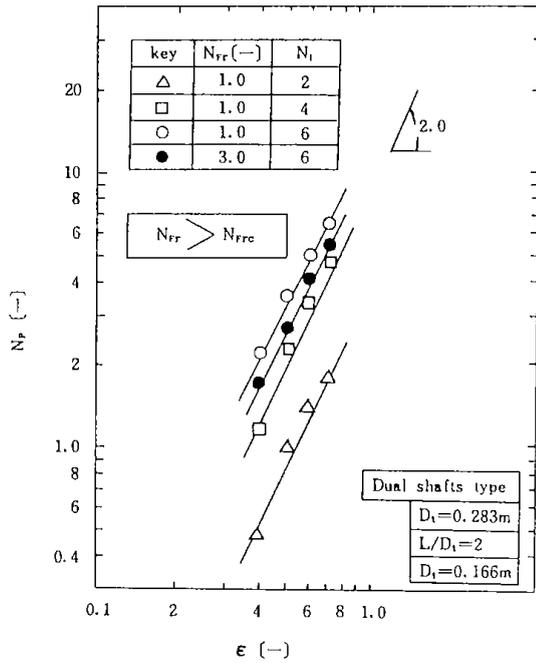


Fig. 2-42 Relation between N_p and ϵ in the range of $N_{Fr} > N_{Fr,c}$

し Fig. 2-43 に図示した。図示の結果より、 N_p は、 N_{Fr} 、 N_i 、 ϵ が変化しても、同一の線上に相関されている。 $N_{Fr} > N_{Fr,c}$ の場合の結果を Fig. 2-44 に示した。Fig. 2-43, 44 の関係から、それぞれ次の実験 Eqs. (2), (3) が得られる。

$$\left. \begin{aligned} N_{Fr} < N_{Fr,c} \\ 0.4 \leq \epsilon \leq 0.7 \end{aligned} \right\} N_p = 1.0 N_{Fr}^{-0.5} \cdot N_i \cdot \epsilon^{1.5} \quad (2)$$

なお、 ϵ が 0.3 の場合には、 N_{Fr} の全範囲で Eq. (2) が成立する。

$$\left. \begin{aligned} N_{Fr} > N_{Fr,c} \\ 0.4 \leq \epsilon \leq 0.7 \end{aligned} \right\} N_p = 2.0 N_{Fr}^{-0.2} \cdot N_i \cdot \epsilon^{2.0} \quad (3)$$

安藤ら⁴⁾は単軸式横型攪拌槽の N_p 、 N_{Fr} 、 ϵ の関係を検討した結果、 $\epsilon > 0.4$ の範囲で、 N_p/ϵ^α と $N_{Fr} \cdot \epsilon^\beta$ との関係で良好に相関できると報告している。 α 、 β の値は邪魔板なし横型攪拌槽の流動状態の転移点に対応する値 $N_{p,c}$ および $N_{Fr,c}$ と、 ϵ との関係から求められる。そこで、この方法を本結果に適用して $N_p/\epsilon^{2.35} \cdot N_i$ と $N_{Fr} \cdot \epsilon^{1.7}$ の関係として示したのが Fig. 2-45 である。両者の関係は N_{Fr} 、 ϵ 、 N_i が変化しても、ほぼ、同一線上に相関されている。また、液密度および粘度が異なる攪拌液を用いた場合にも同一の相関線上にある。したがって、 N_p と N_{Fr} におよぼす ϵ の影響は、単軸式横型攪拌槽と同様な方法で相関されることがわかった。Fig. 2-46 に単位容積当りの動力 P_v と N_{Fr} との関係を示した。双軸式と邪魔板付単軸式装置について示した。 $N_{Fr} < N_{Fr,c}$ の範囲では、単軸式 1 段と双軸式 4 段の P_v はほぼ一致している。また、

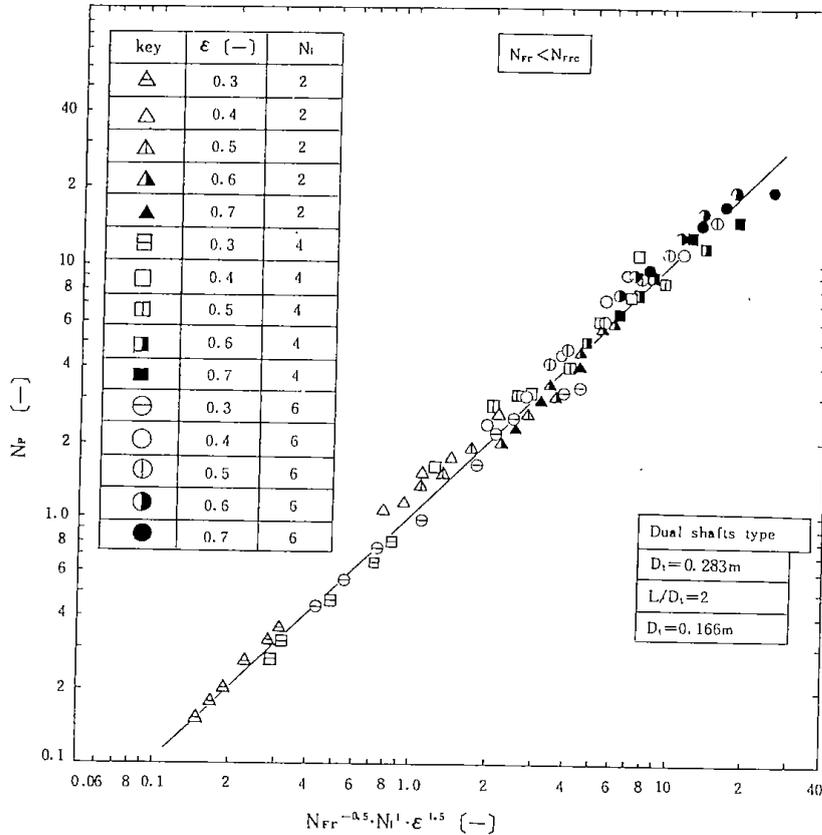


Fig. 2-43 Correlation of N_p with $N_{Fr}^{-0.5} \cdot N_i \cdot \epsilon^{1.5}$ in the range of $N_{Fr} < N_{Fr,c}$

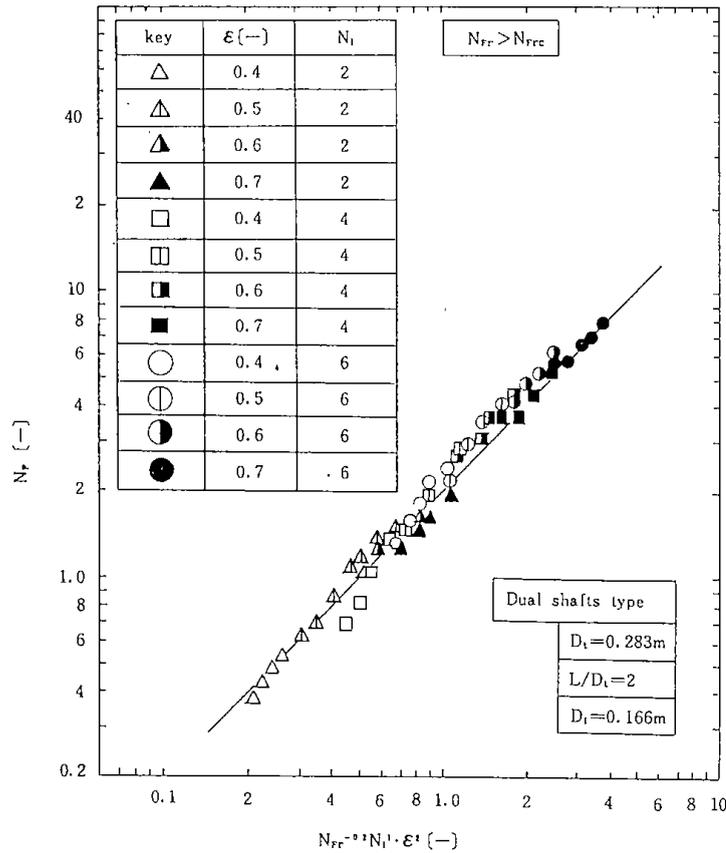


Fig. 2-44 Correlation of N_p with $N_{Fr}^{-0.2} \cdot N_i \cdot \epsilon^2$ in the range of $N_{Fr} > N_{Fr,c}$

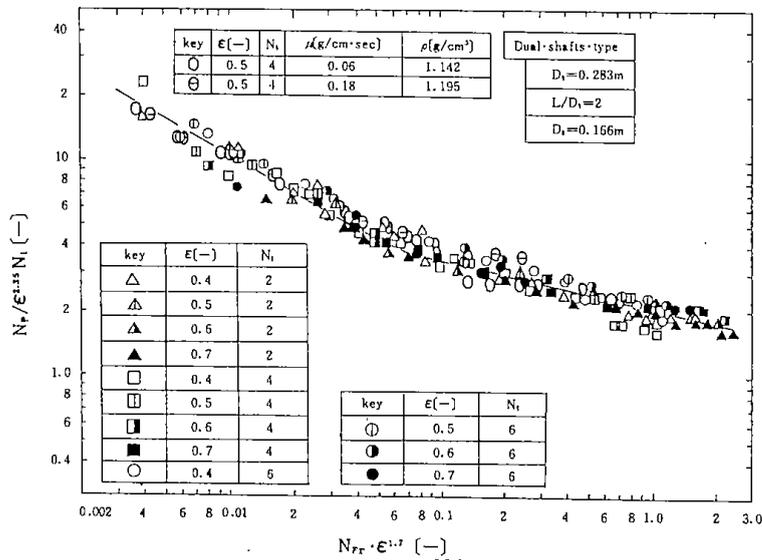


Fig. 2-45 Correlation of $N_p / \epsilon^{2.35} \cdot N_i$ with $N_{Fr} \cdot \epsilon^{1.7}$

P_r は N_i に比例して大きくなっている。

2・2 総括吸収容量係数におよぼす諸因子の影響

総括吸収容量係数 K_{Ga} と N_{Fr} との関係を図 2-47 に示す。 K_{Ga} は N_{Fr} に比例して増加しており、

邪魔板付単軸式装置の攪拌羽根一段の場合と、双軸式装置の攪拌羽根 4 段の時の K_{Ga} は同一線上に相関されている。また、双軸式装置の場合、 K_{Ga} は、攪拌羽根段数に比例して増加している。

Fig. 2-48 に K_{Ga} と P_r との関係を示した。同図

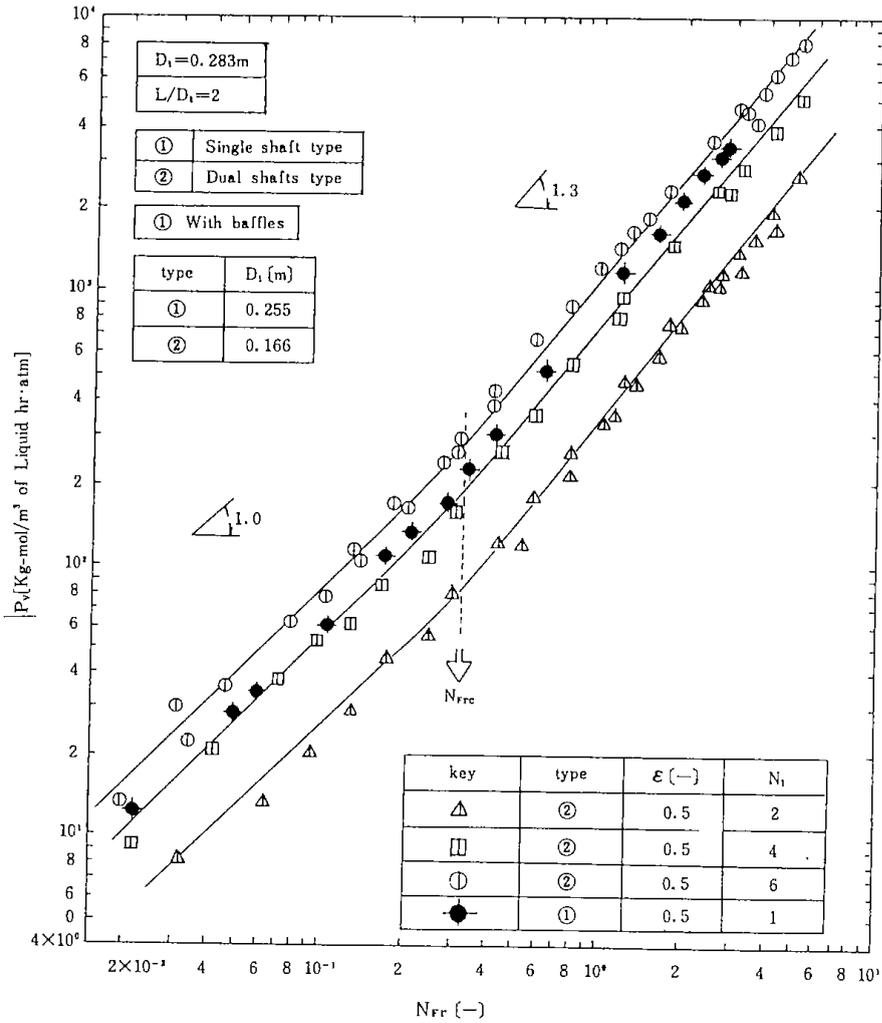


Fig. 2-46 Relation between P_v and N_{Fr}

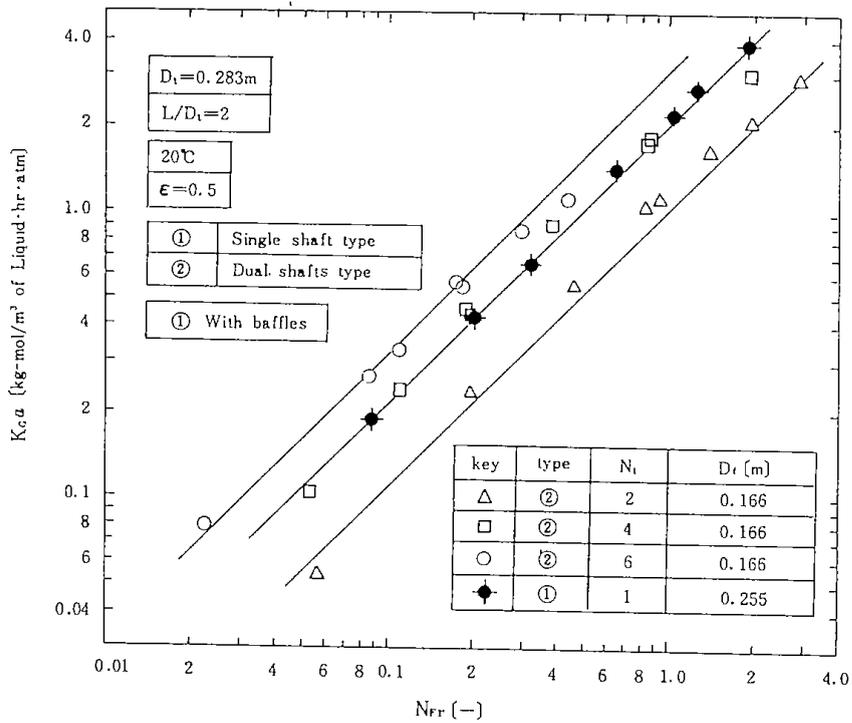
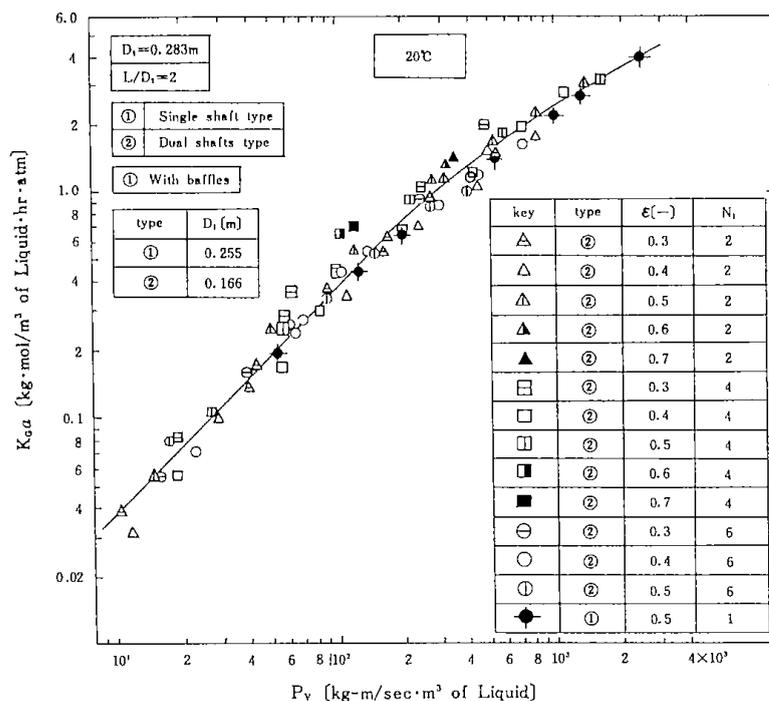


Fig. 2-47 Correlation of $K_G \cdot a$ with N_{Fr}

Fig. 2-48 Correlation of $K_G \cdot a$ with P_v

より、双軸式と邪魔板付単軸式の $K_G a$ は、ほぼ同一線上に相関されることがわかった。したがって単軸、双軸のように形式の異なる横型攪拌槽の場合においても、 P_v が同じであれば、 $K_G a$ は同一の値を示すことがわかった。

結言

双軸式横型攪拌槽の攪拌所要動力および総括吸収容量係数を測定し、動力数におよぼす操作条件、装置条件の影響について検討した。流動状態は2つの領域にわけられた。 N_p と N_{Fr} の関係から流動状態の転移点に相当する N_{pC} 、 N_{FrC} を求め、これらと操作条件の関係を求めた。その結果、 N_p と諸因子の関係を表わす式として Eqs. (2), (3) を得た。また、動力数とフルード数の関係におよぼす液量率の影響は単軸式と同様な方法で相関されることがわかった。総括吸収容量係数と単位液容積当りの動力との関係は、邪魔板付単軸式装置の場合と一致することがわかった。

Nomenclature

D_i = diameter of impeller [m]
 D_t = diameter of vessel [m]
 g = gravitational constant [m/sec²]
 l = distance between adjacent impellers [m]
 N_{Fr} = Froude number = $(n^2 \cdot D_i / g)$ [-]

N_i = number of impellers [-]
 N_p = power number = $(g_c P / \rho n^3 \cdot D_i^5)$ [-]
 n = rotational speed of impeller [1/sec], [1/hr]
 $K_G a$ = Over-all absorption coefficient based on gas-phase [kg·mol/m³·hr·atm]
 P = power consumption for agitation [Kg·m/sec]
 P_v = power consumption per unit volume of liquid [Kg·m/sec·m³]
 Re_L = Reynolds number (= $D_i^2 n \rho_L / \mu_L$) [-]
 u_g = superficial velocity of gas based on empty vessel [m/hr]
 ϵ = ratio of liquid volume to vessel volume [-]
 μ_L = viscosity of liquid [kg/m·hr]
 ρ_L = density of liquid [kg/m³]

Literature cited

- 1) Ando, K., H. Tabo, K. Endoh: *J. Chem. Eng. Japan*, 5, 193 (1972)
- 2) Uenoura, I.: *Ryusan*, 19, 22 (1966)
- 3) Fukuda, T., K. Idogawa and K. Sato: Application for a patent is pending
- 4) Ando, K. and K. Endoh: *Kagaku Kōgaku*, 36, 1151 (1972)

2・6 横型攪拌槽内の懸濁液の攪拌所要動力

福田隆至・井戸川 清

緒言

懸濁液状反応剤を用いる排煙ガス中の脱硫脱硝プロセスに、横型攪拌式吸収装置を適用する場合には、懸濁液の攪拌動力を推定する必要がある。即ち、ガスと懸濁液との有効な接触をはかり、液中の固体粒子の完全浮遊と溶解の促進を行なわせることが必要となるが、これらの流動状態は攪拌所要動力と密接に関連している。

これまで、固液系の攪拌動力についての研究は縦型攪拌槽に対しては比較的行なわれているが³⁾、気液固系の攪拌動力については横型攪拌槽を含めてあまり研究が行なわれていない。

本実験では、炭酸カルシウムの粉末を水に分散させた懸濁液を用いて攪拌動力を測定し、気液系攪拌動力との比較を行なった。

1. 実験装置と方法

横型攪拌槽としては2つの形式の装置を用いた。1つは通常の単軸式装置であり、もう1つは双軸式の装置である。槽本体は内径 $D_t = 0.283\text{m}$ 、槽長 L と D_t の比が2の透明アクリル樹脂製である。単軸式(以下、単に横型攪拌槽と呼ぶ)の場合、羽根直径 $D_i = 0.255\text{m}$ の羽根を槽中央に一段、取付けている。攪拌羽根としては平羽根タービン型のものを用いた。槽内壁に邪魔板を設置している。攪拌羽根および邪魔板の寸法比は安藤ら¹⁾の場合と同一である。双軸式の場合には、各回転軸に $D_i = 0.166\text{m}$ の攪拌羽根を3段、合計6段を取付けた。槽内には、この場合、邪魔板を取付けていない。各回転軸は互に逆方向に回転するようにしている。動力の測定には、ねじりばねのねじり角度を検出する方法およびトルク検出器を用いた。

CaCO_3 粉末の粒径分布はコールターカウンターによって測定した。懸濁液の粘度の測定には東京計器製のB-8M型(ローター直径18%)回転粘度計を用いた。

実験試料の調製は、 CaCO_3 粉末を水に懸濁させ、さらに、攪拌機を用いて30分から1時間攪拌して行った。

2. 実験結果と考察

2・1 単軸式横型攪拌槽の攪拌所要動力

使用した CaCO_3 および CaCO_3 懸濁液の性状を Table 2-5 に、また、粒径分布を Fig. 2-49 に示す。固体粒子を懸垂させた高濃度の懸濁液は、通常、擬塑性流動を示すとされているが^{2, 5)}、40%の CaCO_3 懸濁液においては、回転粘度計のロータ回転数を12rpmから60rpmに変化させてもその粘度に相違が認められなかった。

Fig. 2-50 に動力数 N_p ($=gc \cdot P / \rho n^3 D_i^5$) と攪

Table 2-5 Properties of CaCO_3 and CaCO_3 slurry

Concentration of CaCO_3 slurry [w/v] %	Density at 20°C [gr/cc]	Viscosity at 20°C [cp]
0	0.998	1.002
5	1.02	1.23
10	1.05	1.54
20	1.11	2.33
40	1.23	5.73

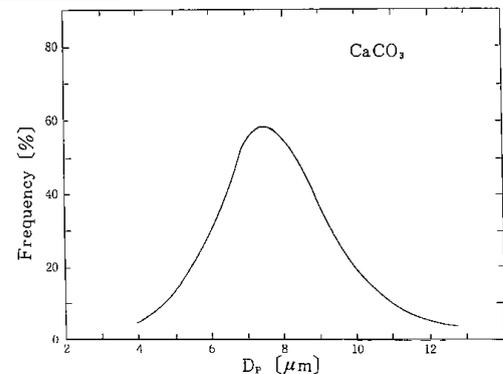


Fig. 2-49 Size distribution of CaCO_3

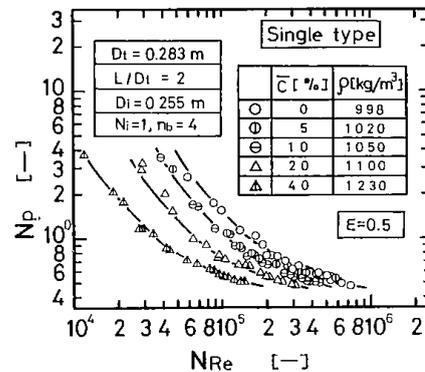


Fig. 2-50 Relation between N_p and N_{Re} (Single type)

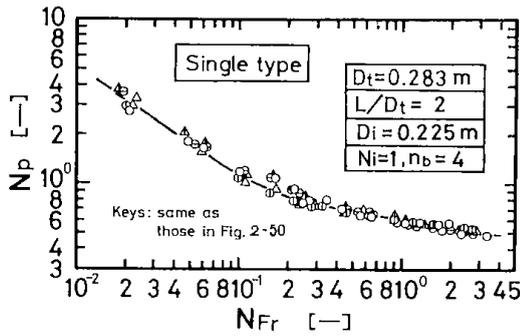


Fig. 2-51 Relation between N_p and N_{Fr} (Single type)

拌羽根基準のレイノルズ数 N_{Re} の関係を示した。図示の結果から、 N_p 対 N_{Re} の関係に、懸濁液の物性による影響が現われており、動力数はレイノルズ数で相関されないことがわかる。

固液系攪拌に関する縦型攪拌槽においては、固体粒子の濃度が比較的低く、粒子平均粒径が大きく、かつ、粒子の真比重が大きい場合、その動力は既応の均一液相の推定式に、平均密度を用いることによって表わされる⁴⁾。

そこで、気液系の横型攪拌槽の流動状態を規定するフルード数を用いて、Fig. 2-50 の結果を N_p 対 N_{Fr} の関係として点綴し、Fig. 2-51 に示した。なお、密度としては平均密度(懸濁液の密度)を用いた。同図から、 N_p は N_{Fr} で良く相関され、データは固体粒子を含まない液も含めて、同一の線上に散乱している。槽内は横型攪拌槽特有の気液固状の流動状態を示し、レイノルズ数の影響は無視小となっている。安藤ら¹⁾は、高粘度液を用いた場合の攪拌動力を測定し、 N_p 対 N_{Fr} の関係に粘

度の影響が現われないと報告しているが、本結果から、懸濁液を用いた場合にも同様の傾向が認められる。

槽内に邪魔板を取付けていることから、高濃度の懸濁液を用いた場合、邪魔板近傍での濃度の増加などにより攪拌動力の増加が予想されるが、Fig. 2-51 に図示の結果から、このような影響はほとんど認められない。換言すれば、攪拌液は均一に混合されており、攪拌目的の一つでもある粒子の完全浮遊条件が低回転速度域においても満されていることを示している。

2・2 双軸式横型攪拌槽の攪拌所要動力

単軸式の横型攪拌槽と異なる流動状態を示す双軸式の装置を用いて、懸濁液の攪拌動力を測定し、その結果を Fig. 2-52 に示した。同図の結果から、この装置においても N_p は N_{Fr} で相関されている。同図中の実線は攪拌液に水を用いた場合の結果である。本装置内での攪拌羽根の配置間隔は $0.5D_i$ であるが、攪拌液に水を用いた場合と動力特性が一致していることから、羽根配置間隔の影響が現われないことになる⁶⁾。したがって、この場合にも、多段翼の動力特性は単段翼の動力を加算することによって表わしうるものと思われる。

結言

流動特性の異なる2種類の横型攪拌槽を用いて、懸濁液の攪拌動力を測定した。その結果、懸濁液の平均密度を用いることによって、動力数はフルー

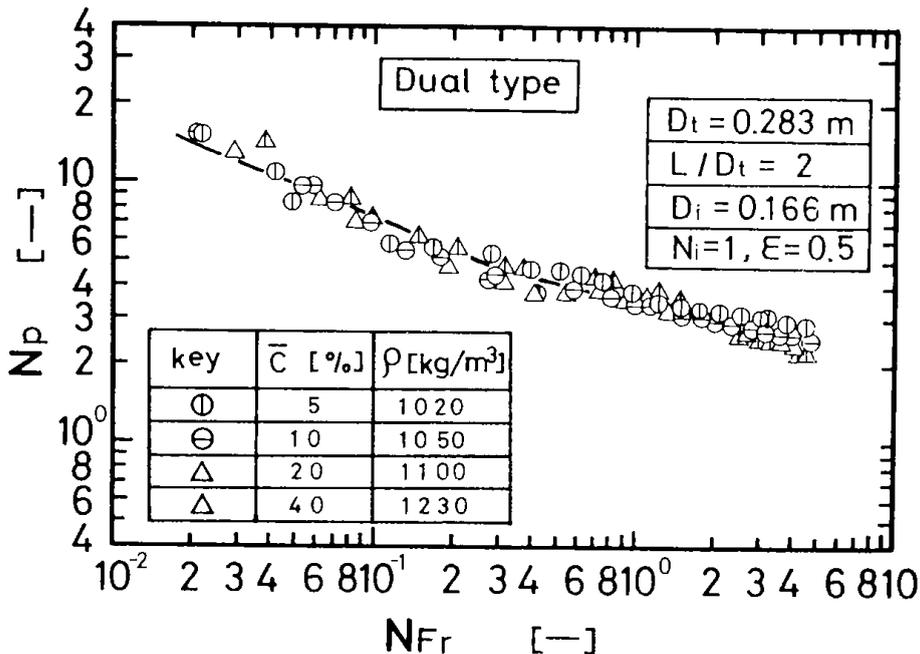


Fig. 2-52 Relation between N_p and N_{Fr} (Dual type)

ド数でよく相関され、気液系の関係と一致した。 N_p と N_{Fr} の関係上に懸濁液のレオロジカルな特性の影響は認められず、レイノルズ数の影響は無視小であった。

Nomenclature

C	= weight of solid particle in volume of suspended liquid	[%]
D_i	= diameter of impeller	[m]
D_p	= diameter of solid particle	[μm]
g	= gravitational acceleration	[m/sec ²]
g_c	= conversion factor between force and mass	[kg·m/kg·sec ²]
L	= length of vessel	[m]
N_{Fr}	= Froude number ($= D_i \cdot n^2 / g$)	[-]
N_i	= number of impeller	[-]
N_p	= power number ($= g_c \cdot P / \rho \cdot n^3 \cdot D_i^5$)	[-]
N_{Re}	= Reynolds number ($= D_i^2 \cdot n \cdot \rho / \mu$)	[-]
n	= rotational speed of impeller	[1/sec]
n_b	= number of blade	[-]
P	= power for agitation	[Kg·m/sec]

ε = ratio of liquid volume to vessel volume [-]

μ = viscosity of slurry, or liquid [kg/m·sec]

ρ = density of slurry, or liquid [kg/m³]

Literature Cited

- 1) Ando, K., H. Hara and K. Endoh: *Kagaku Kōgaku*, **35**, 466 (1971)
- 2) Clark, B.: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **45**, 251 (1967)
- 3) Nagata, S.: *Kagaku Kōgaku*, **27**, 592 (1963)
- 4) Nagata, S., K. Takaishi, T. Yamaguchi and J. Ueno: Preprint of 30th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, p177 (1965)
- 5) Satoshi Okuda: "Reoroji", p151, Maki Syoten (1959)
- 6) This report, Chapter 2, 2-3

2.7 回転排出機の特性

福田隆至・井戸川 清

緒言

横型攪拌槽を気液ならびに気液固の流通式接触装置として使用する場合、液側の安定した連続的排出操作がむずかしく、見るべき方法は見当らない。即ち、槽内液の滞留時間を一定にたもつ上で、供給液量に見合った液量を定常的に排出する必要があるが、①攪拌羽根の回転速度を大きくした場合、攪拌羽根によって巻き込まれる気泡量が液相内に多量に存在するようになる、②槽内の流動液面の変動が激しい、③槽内液の水頭が小さいことなどの理由によって、通常バルブ操作等による液排出の制御によって槽内液量率を長時間、一定に維持することがむずかしい。この点が、本形式の装置の実用化に当たっての一つの開発要素でもある。

そこで、横型攪拌槽内の流動特性について検討し、流動状態の変化を積極的に活用することによって槽内液の安定した連続排出法が可能であることを見出した¹⁾。

本報告では、液の連続排出に必要とされる槽内

流動状態の転移点と操作条件、装置条件の関係について検討した。また、水および固体粒子を含む懸濁液の連続排出試験を行ない、本方式による液連続操作法は実用的に適用できることを明らかにしている。

1. 実験装置と方法

実験装置の概略図を Fig. 2-53(a), (b) に示した。Fig. 2-53(a) は槽内流動状態と攪拌所要動力の関係を明らかにするために用いた装置である。槽本体は直径 $D_t = 0.184, 0.283\text{m}$ の透明アクリル樹脂製である。槽長 L と槽径 D_t の比、 L/D_t がそれぞれ 2, 3 の計 4 種類の装置を使用した。槽内に平羽根タービン型の攪拌羽根(羽根枚数 $n_b = 4$ または 8) を 1 ないし 3 段を取付けている。攪拌羽根の寸法比を Fig. 2-53(c) に示した。攪拌液には水を用いた。攪拌動力の測定にはトルク検出器を用いている。

槽内に液量率 ε が一定になるように水を入れ、可変速モータによって羽根回転速度を変化させ、

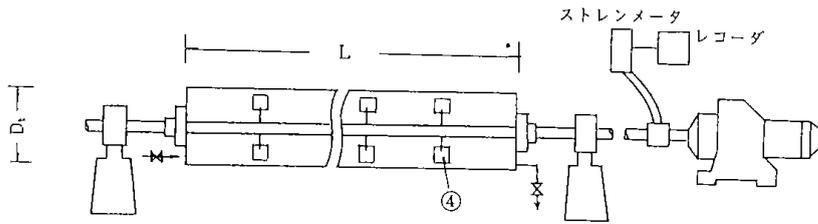


Fig. 2-53 (a) Apparatus for measurements of power consumption

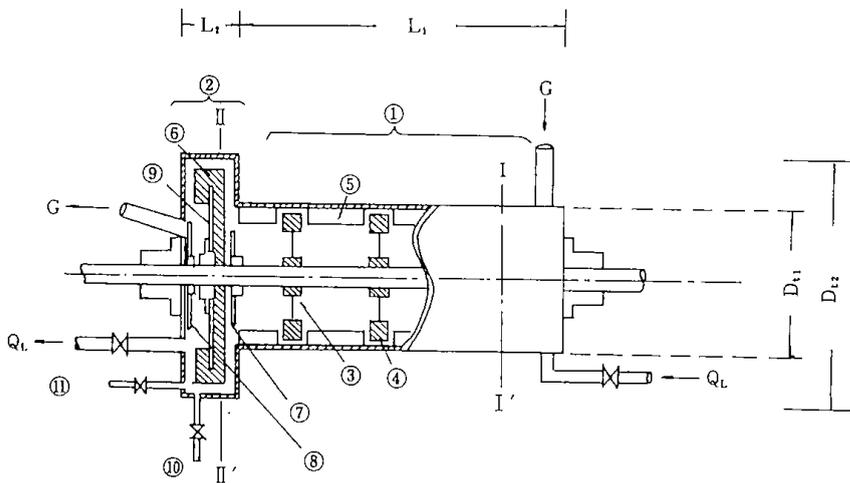


Fig. 2-53 (b) Apparatus equipped with liquid discharger liquid discharger

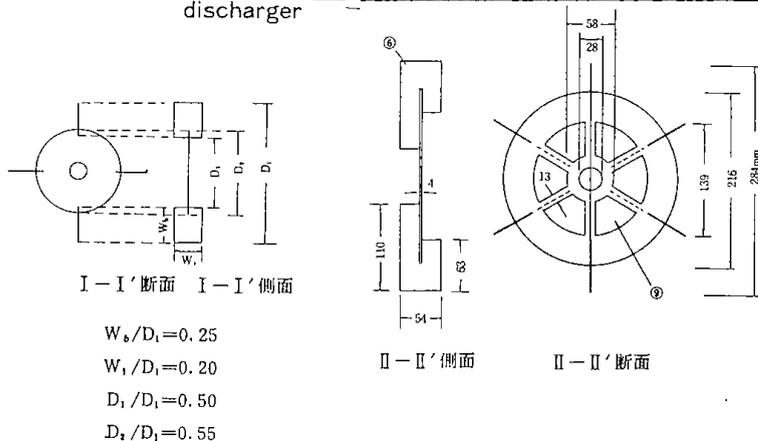


Fig. 2-53 (c) Dimension of impeller

Fig. 2-53 Experimental apparatus

各回転数ごとにトルクを検出して攪拌動力を求めた。流動状態の変化は、動力特性の変化ならびに肉眼観察によって観測される。

Fig. 2-53 (b)は気液流通式の操作に用いた装置であり、流動状態の肉眼観察を容易にするため、槽本体を透明アクリル樹脂製としている。気液接触部 (Fig. 2-53 (b)の①)は内径 $D_{1,1} = 0.19\text{m}$, $L_1 / D_{1,1} = 3$ であり、内部に攪拌羽根段数 $N_t = 2$ を取付けている。また、槽内壁には邪魔板⑤を取付けている。邪魔板の寸法比は既報³⁾と同様とした。気液分離排出部②は内径 $D_{1,2} = 0.3\text{m}$, 槽長 $L_2 =$

0.1mとし、内部に邪魔板は設けていない。この内部に取付けた攪拌羽根の寸法を Fig. 2-53 (c)に示した。Fig. 2-53 (b)の⑦は気液接触域と気液分離、排出域との区画板であり、⑧はガスに同伴されるミストの分離板である。

流通式の気液操作を次のようにして行なった。液をポンプで槽内に送入し、攪拌羽根を回転させて排出域②に中空回転液層を形成させる。この状態で、気液接触域の液量率 ϵ_c が所定値になるように予め送入液量を調整しておく。つぎに、ブローからの空気を所定流量に調節して槽端上部から

供給し、気液分離排出部のGより排出する。液ポンプにより一定流量の液送を開始し、排出部バルブを予め定められた位置まですばやく開き、送入液流量とバランスさせて液排出を行う。

固体粒子の懸濁液を用いた場合には、濃度測定用のサンプル孔⑩および⑪から試料を採取した。固体粒子としてはガラスビーズ、CaCO₃の粉末、

Table 2-6 Experimental conditions

Non baffle condition:

D_t : 0.184m and 0.283m, L/D_t : 2-3, N_i : 1-3
 W_b : 0.2 D_t and 0.4 D_t , n_b : 4 and 8, ε : 0.3-0.9

Table 2-7 Experimental conditions

Baffle conditions:

D_{t1} : 0.19m, L_1/D_{t1} : 3.0, N_i : 2
 D_{t2} : 0.30m, L_2/D_{t2} : 0.33, $N_i = 1$
 ε : 0.5, \bar{C} : 1.6-10%, u_L : 0-0.32cm/sec
 N_{Fr} : 0.25-3.0

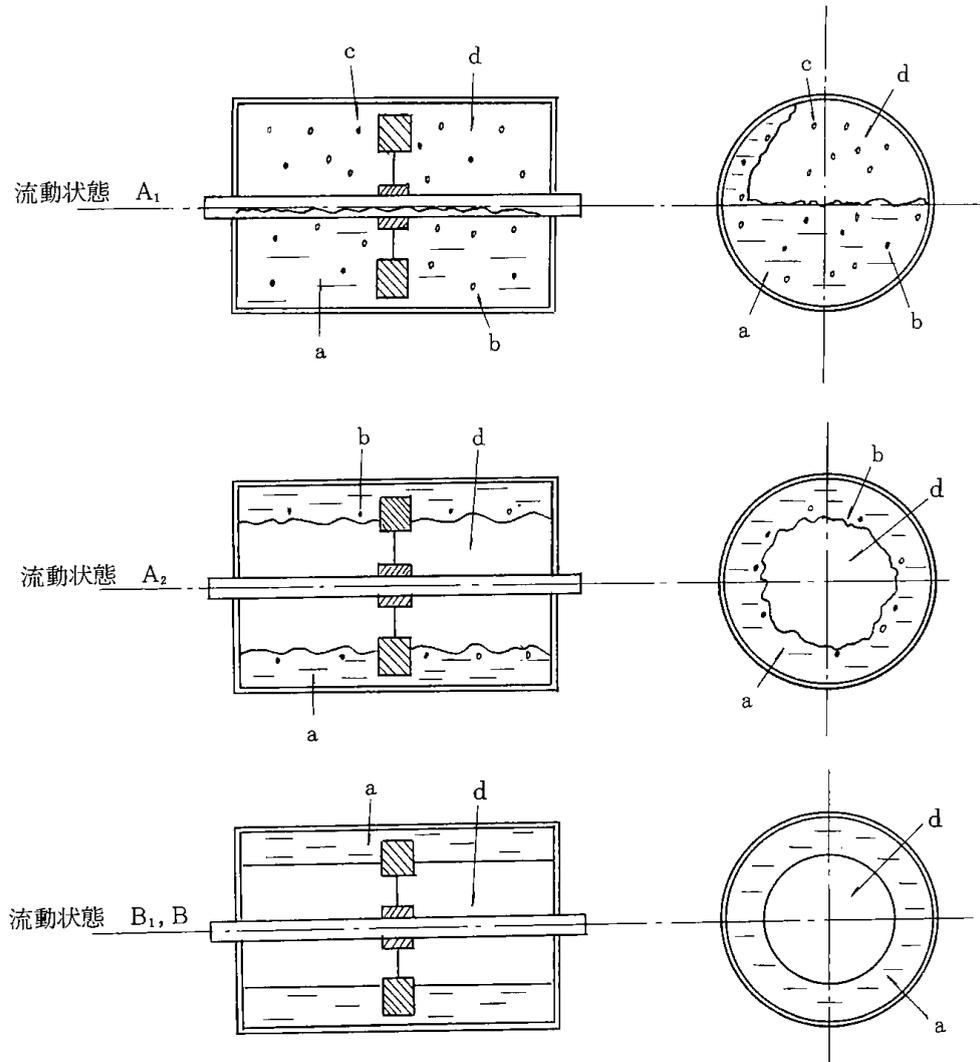
およびオリビンサンドを用いた。

実験条件を Table 2-6 および 2-7 に示した。

2. 実験結果と考察

2・1 中空回転液層の形成条件

槽内に邪魔板を設けない場合の横型攪拌槽内の気液流動状態は、攪拌羽根の回転速度の増加と共に変化し、Fig. 2-54に例示した様なA₁, A₂状態を経てB₁状態に達する。B₁状態が一旦形成された後、A₂, B₁状態が形成される回転数以下に羽根回転数を減少させても、B₁状態が維持され、更に回転数を低下させてゆくと急激にA₁状態に到達する²⁾。この現象に対応する攪拌所要動力数 N_p と攪拌羽根のフルード数 N_{Fr} の関係をFig. 2-55に示す²⁾同図中のA₁・A₂, A₂・B₁, B₂・A₁点はFig. 2-54の状態A₁→A₂, A₂→B₁, B→A₁の転移点に対応している。したがって、動力特性によ



a: Liquid, b: Bubble, c: Droplet, d: Gas

Fig. 2-54 Flow behavior of liquid in the vessel

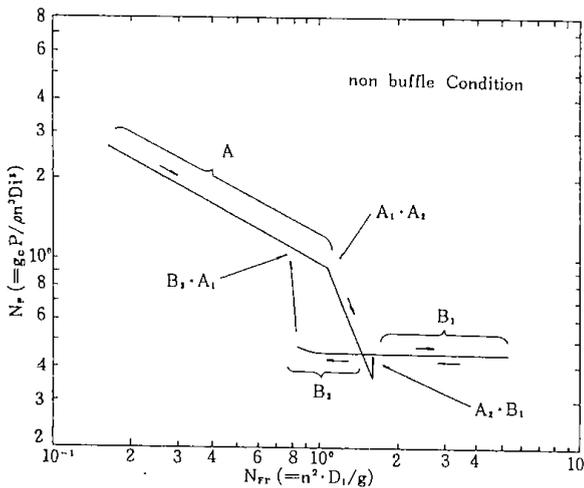


Fig. 2-55 Power characteristics of non-buffed horizontal stirred vessel

っても流動状態の転移点を明確に見い出すことができる。

Fig. 2-54に図示のA₂, B状態は気液接触効率が悪いために、高回転数においてはこれらの状態の抑制を目的とする種々の工夫が行われている⁴⁾。しかしながら、B状態は液相内に気泡を含まず、回転液層の回転力を活用して安定した液の連続排出ができれば液流通操作上、好都合である。そのためには、B₁状態を形成するための攪拌動力と操作条件、装置条件を明らかにする必要がある。

2・1・1 攪拌動力と液量率の関係

流動状態の転移点A₂・B₁における単位液量当りの攪拌動力P_vと、槽長と羽根段数の比(L/D_i)/N_i

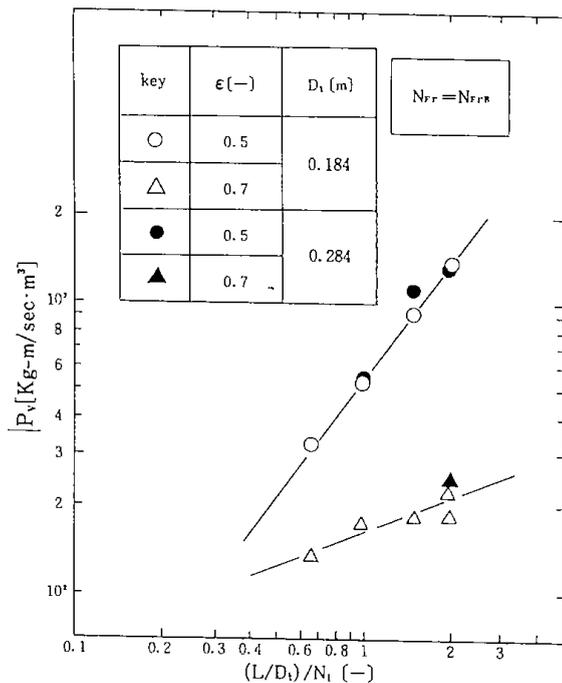


Fig. 2-56 Relation between Pv and (L/D_i)/N_i

/N_iの関係をFig. 2-56に示す。B₁状態においても、多段翼の攪拌動力が単段翼のその加算された量として現わされるものとすれば³⁾、同図横軸の(L/D_i)/N_iは攪拌羽根1段の受持つ攪拌槽長を意味する。同図は、(L/D_i)/N_iが大きくなるにつれてP_vも大きくなり、しかも、液量率εが小さい程、P_vの増加割合が大きくなることを示している。

回転液層が形成される場合には羽根に加えられた動力は羽根近傍から槽長さ方向へ伝達されねばならないが、この動力伝達の際に生ずるエネルギー損失、槽周壁や側壁面に生ずる摩擦、乱流渦の発生などに基づく運動エネルギー損失分を補う必要がある。これに対応する量がFig. 2-56に示したP_vの値である。槽長さ方向へ動力が伝達される場合、回転軸に垂直な回転液層の断面に滑りが生じ、羽根からの距離が大きいほど角速度の低下が大きくなり、槽内液全体がある角速度に達するためにはより大きな動力を必要とすると考えられる。したがって、Fig. 2-56に図示の(L/D_i)/N_iの影響は、回転液層の断面における滑りの影響が現われたことによるものと推定される。

εが小さくなると、回転液層の半径方向の断面積も小さくなり、槽長さ方向への回転力の伝達が減少するために、B状態を形成するための回転速度を大きくとることが必要とされ、また、εの小さい場合、摩擦等によって損失する単位液量当りの損失エネルギーはεの大きい場合に比べて増加するために、P_vも大きくなったものと推定される。Fig. 2-57に、攪拌動力Pと、B₁状態の回転液層中に埋没する攪拌羽根の面積との関係を示した。図示の結果は、液相と接する羽根面積が大きいほど回転液層形成に使用されるエネルギー効率

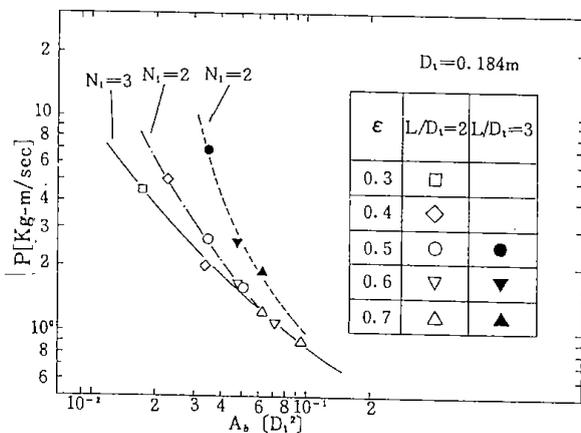


Fig. 2-57 Relation between P and Ab

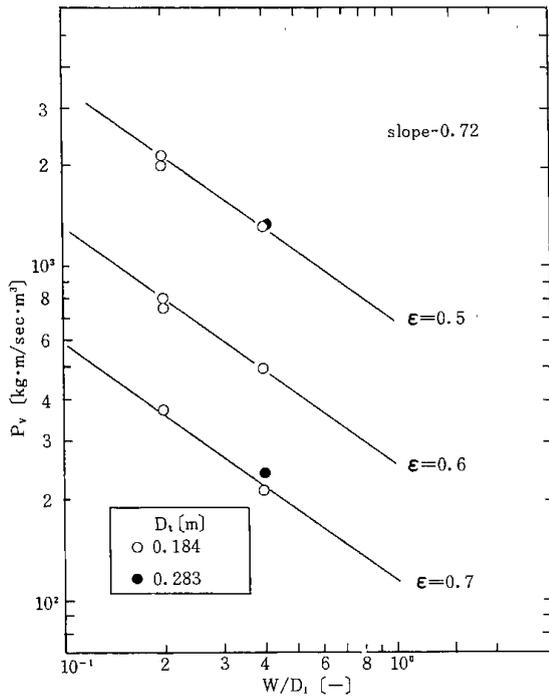


Fig. 2-58 Relation between P_v and W/D_i

が高いこと、攪拌羽根1段相当の槽長(L/D_t)/ N_i が大きくなり、 ϵ が小さいほどエネルギー効率が低下することを示しており、前述の推論が妥当であることがわかる。

$L/D_t=2$ の装置において、回転軸の中央に攪拌羽根一段を取付け、この羽根幅を変え、B_i状態を形成する時の P_v と、羽根幅と羽根直径の比 W_i/D_i との関係をFig. 2-58に示した。図示の結果より、幾何学的に相似の装置においては、槽径ならびに液量率によらず、 P_v は羽根幅の0.72乗に逆比例することを示している。

以上の結果から、槽長に対する攪拌羽根の羽根幅が大きく、かつ、高液量率ほど低い動力で、したがって、より低い回転速度でB_i状態が形成されることがわかる。

2・1・2 中空回転液層形成時の動力数ならびにフルード数におよぼす液量率の影響

$D_t=0.184$ と 0.283 m, $L/D_t=2$ の装置で、 $N_i=1$ の時のフルード数 N_{FrB} と液量率の関係をFig. 2-59に、また、 $D_t=0.184$ m, $L/D_t=2$ と3の装置で、 $N_i=2$ と3にした時の、上記と同様の関係をFig. 2-60に示した。Fig. 2-59の羽根幅、 $W_i/D_i=0.2$ (Fig. 53(c)参照)の場合の結果は、本装置と幾何学的に相似の槽で求めた安藤らの式²⁾、Eq. (1)からの算出値とほぼ一致した。また、羽根幅が $W_i/D_i=0.4$ (Fig. 2-59の $l=0$)と大き

D_t	$L/D_t=2$				$L/D_t=3$	
	$N_i=1$		$N_i=2$		$N_i=3$	
	$n_b=4$	$n_b=8$	$l=0$	$l>0.5D_t$	$l=0.5D_t$	$l=2D_t$
18.4	○	○	⊗	○	●	○
28.3			⊗	□		□

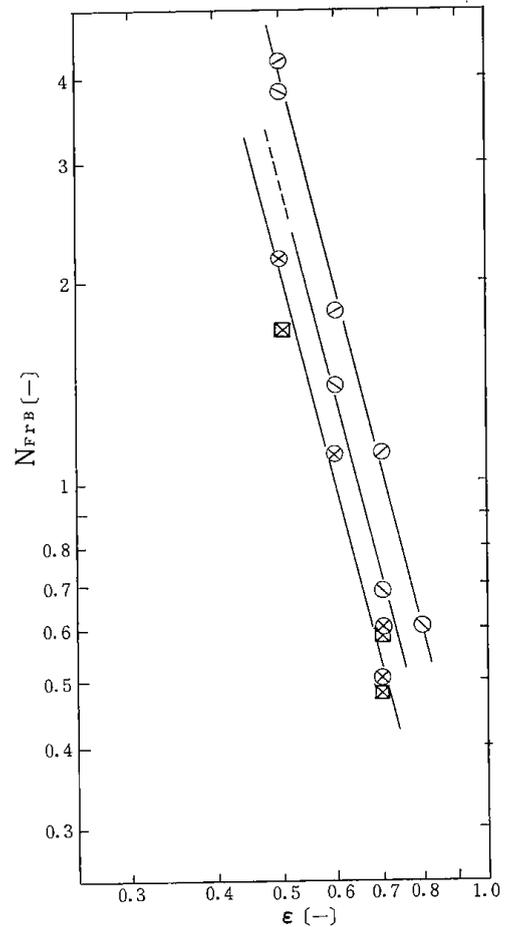


Fig. 2-59 Relation between N_{FrB} and ϵ ($W_i/D_i=0.2$)

くなると、装置径の大きさによらず N_{FrB} が低下し、Fig. 2-58で述べた羽根幅の影響が現われている。玉木ら⁵⁾は羽根一段を用いてB状態形成時の N_{FrB} の実験式、Eq. (2)を得ているが、本実験

$$\left. \begin{aligned} N_{FrB} &= 1.5 N_{Re}^{-0.12} \epsilon^{4.0} \\ &\text{at } 0.5 \leq \epsilon \leq 0.8 \end{aligned} \right\} (1)$$

$$\begin{aligned} N_{FrB} &= 25.6 N_{Re}^{0.28} (W_i/D_i)^{-1.0} (L/D_t)^{2.5} \times \\ &\quad (1 - \epsilon)^{3.0} (D_t/D_i)^{6.0} \dots\dots\dots (2) \\ &\text{at } \epsilon < 0.5 \end{aligned}$$

結果はEq. (2)からの算出値よりも小さい。

羽根段数を増やした場合の、Fig. 2-60に図示の結果から、 ϵ が大きくなるにつれて N_{FrB} の減少割

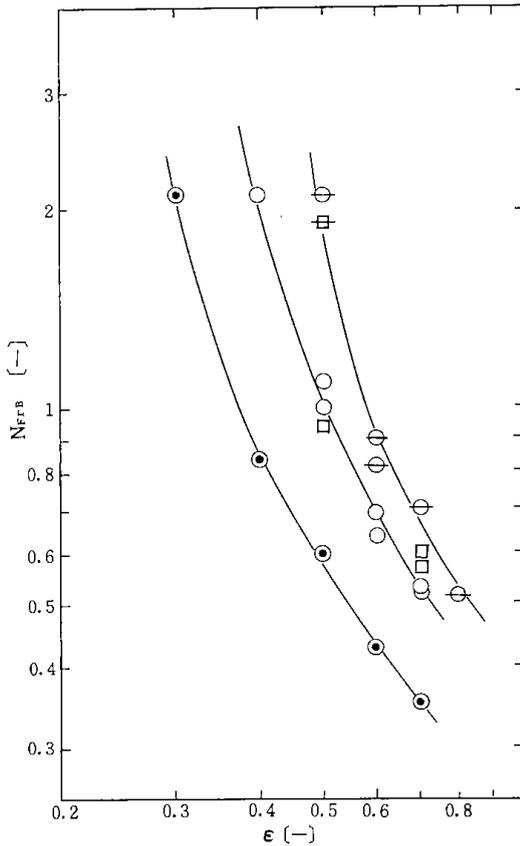


Fig. 2-60 Relation between N_{PB} and ϵ
($W_i/D_i=0.4$)

合は小さくなっており、 ϵ の影響の現われ方は Fig. 2-59ならびに Eqs. (1), (2)の傾向と異なっている。

Fig. 2-61に、Fig. 2-59および Fig. 2-60の結果に対応する動力数 N_{PB} と ϵ の関係を示す。同図は、 N_{PB} は ϵ が大きくなるにつれて増加するものの、その増加割合は ϵ が大きい程小さくなることを示している。

N_{PB} は中空回転液層形成のための攪拌所要動力を推定する上で不可欠であり、これに関する既応の研究は見当らない。そこで、 N_{PB} と ϵ の関係式を導びき、実験結果との比較を行うことにする。

今、周壁に沿い、かつ、内部が中空の静止液層を仮定する。半径 R 、羽根幅 W_i のタービンがこの液層中を運動する場合、回転軸の中心から半径 r の平羽根板上の微小面積 $W_i dr$ が受ける抗力 dF は次式となる⁶⁾。

$$dF = \frac{C_f}{2g_c} \cdot \rho u^2 w_i dr = \frac{2C_f}{g_c} \cdot \rho \pi^2 n^2 w_i r^2 dr \quad (3)$$

ここに C_f は抗力係数である。 $W_i dr$ の部分のトルク dT は rdF であるから、動力 dP は Eq.(4)となる。

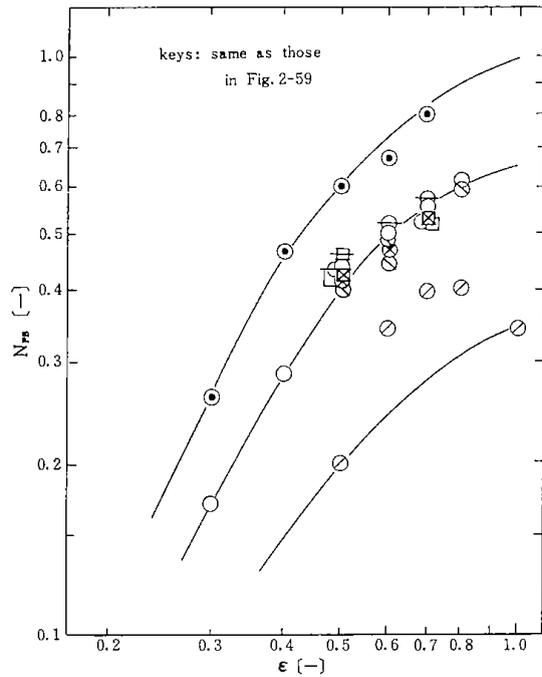


Fig. 2-61 Relation between N_{PB} and ϵ

$$dP = \frac{4C_f}{g_c} \cdot \pi^3 \rho^2 n^3 w_i r^3 dr \quad (4)$$

Eq. (4)を羽根板の液浸半径 r_i から R まで積分し、 R を D_i に交換し、さらに D_i を ϵ で置きかえると Eq. (5)を得る。

$$P = \frac{\pi^3}{16g_c} C_f \cdot w_i \cdot \rho n^3 D_i^4 (D_i/D_i)^4 \cdot (1.81 - \epsilon)(\epsilon - 0.19) \dots\dots\dots(5)$$

ただし、 $\epsilon = (D_i^2 - (2r)^2)/D_i^2$ 、 $D_i/D_i=0.9$ である。

ここで、 $w_i = kD_i$ でおきかえると、

$$P = K \cdot k \cdot \frac{\rho n^3 D_i^5}{g_c} f(\epsilon) \quad (6)$$

となる。いま、多段翼を用いた場合の動力数 N_{PB} は単段翼のその含量として表わされると仮定すれば、Eq. (6)の関係を用いて

$$\left. \begin{aligned} N_{PB} &= K \cdot k \cdot f(\epsilon) \\ K &= \alpha \cdot N_i, \quad k=0.2 \\ \alpha &= \left(\frac{\pi^3}{16}\right) (D_i/D_i)^4 \cdot C_f \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

を得る。そこで、Fig. 2-61の N_{PB} と ϵ の関係から、Eq. (7)の α の値を求めると、 $\alpha=2.462$ となる。したがって

$$C_f = 0.8335 \quad (7')$$

が求まる。同図中の実線は、Eqs. (7), (7')からの推算値を描いたものである。 $N_i=1$ 、 $n_b=4$ の場合、実測値と推定値にずれが認められるが、全体

的に見れば推算式は実測値の傾向をよく表わしている。したがって、抗力係数 Eq. (7) を用いることによって、B 状態を形成するために必要な動力を推定することができよう。

2・1・3 液吐出流量と動力の関係

流動状態 B にある横型攪拌槽において、攪拌羽根をポンプの羽根車と仮定する。単位時間当りの液流量 Q 、羽根車の入口点、出口点の半径を r_a 、 r_b 、羽根車の円周速度をそれぞれ u_a 、 u_b とする。ここで、 r_a は中空回転液層の内径で、液量率 ϵ によって定まる。流入液はこの位置に供給される。また、ポンプでは、出口液は回転の接線方向に排出されるので、これに相当する r_b は羽根半径である。運動量の法則により、ポンプの所要動力 P は Eq. (8) で与えられる。

$$P = T \cdot \omega = \frac{\rho Q}{g_c} (u_b r_b - u_a r_a) \omega = \frac{Q \cdot \rho \cdot \epsilon (\pi n D_i)^2}{g_c} \quad (8)$$

理論動力は Eq. (9) で与えられる。

$$P = Q \cdot \rho \cdot H \quad (9)$$

ここに、 H はヘッド [Kg · m / kg] である。

Eq. (7) から算出される動力は B 状態形成に要する動力であるから、排出流量を得るためには Eq. (8) または (9) の動力をこれに加算する必要がある。

2・2 気液連続排出試験

Fig. 2-53(b) の装置を用いて気液並流の流通試験を行なった。気体の連続的操作は、装置の液排出部で形成される回転同心円状の中空部を通して行ない、装置出口ガス中のミスト同伴状態の観察を行った。

ガス中へのミスト同伴は気液接触部で生成する液滴がガス流によって押し流され、気液排出部にも運ばれるが Fig. 2-53(b) の区面板によって大部分は除去される。通常の操作範囲のガス流速においては、ガス中へのミスト同伴は殆んど認められなかった。ガス流速 u_g がさらに大きくなり、 $u_g = 50 \sim 60 \text{ cm/sec}$ 程度になるとミストの排出が認められるようになり、 u_g がさらに増加するにつれて、その排出量も増加することが観察された。なお、気液排出部内の液量率によって定まる回転液層中空径に対して、Fig. 2-53(b) の⑧のミスト分離板の径が大き過ぎる場合、また、ガス取出口の取付けによって装置内壁の凹凸が大きくなると回転液層内径に乱れが生じ易くなり、ミスト同伴をまねきやすかった。実用上、この点への配慮が必要で

ある。

Fig. 2-62 に排出液流量と排出口のバルブ開度の関係を示した。同図から、排出流量 Q_L はバルブ開度のほぼ 2 乗に比例して増加している。バルブの開度が排出液口の径に比例するとすれば、 Q_L は排出口の断面積に比例して増加することになる。

Fig. 2-63 に、 Q_L と液量率の関係を示したが、 $Q_L \propto \epsilon$ の関係が成立している。

本装置のように排出液口を回転液面に対して垂直方向に取付けた場合の、排出口に作用するヘッドは遠心力によって生ずる半径方向の差圧によって支配されると考えられる。即ち、中空部内径の圧力を P_a 、排出口の位置の半径を r_b ($r_b = D_i$) とすると、 ΔP およびヘッド H は

$$\Delta p = p_b - p_a = \frac{\rho \omega^2}{2 g_c} (r_b^2 - r_a^2) = \frac{\rho}{2 g_c} (\pi n D_i)^2 \cdot \epsilon \quad (10)$$

$$H = \Delta P / \rho \quad (11)$$

となる。Eqs. (8), (9) と Eqs. (10), (11) とをそれぞれ対応させて比較すると、回転液面の側面にかか

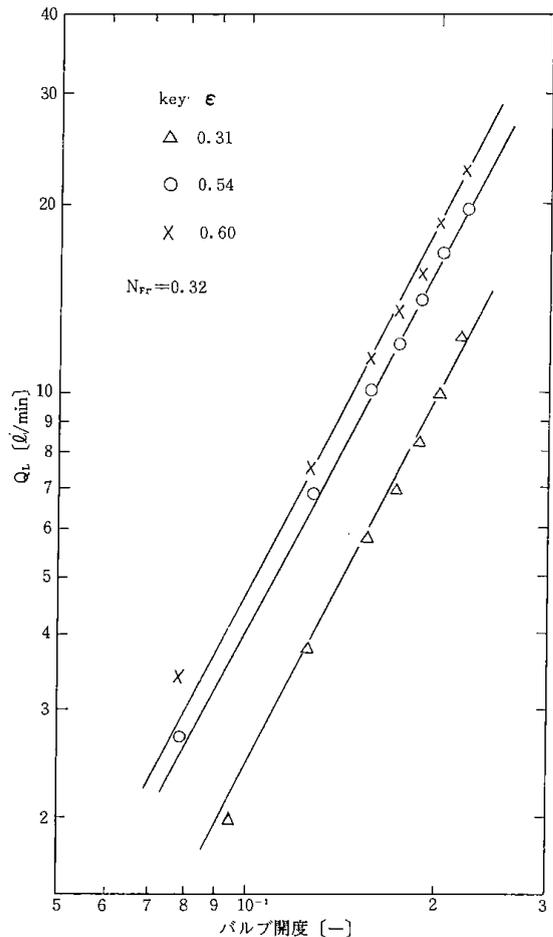


Fig. 2-62 Relation between Q_L and opening ratio of gate valve

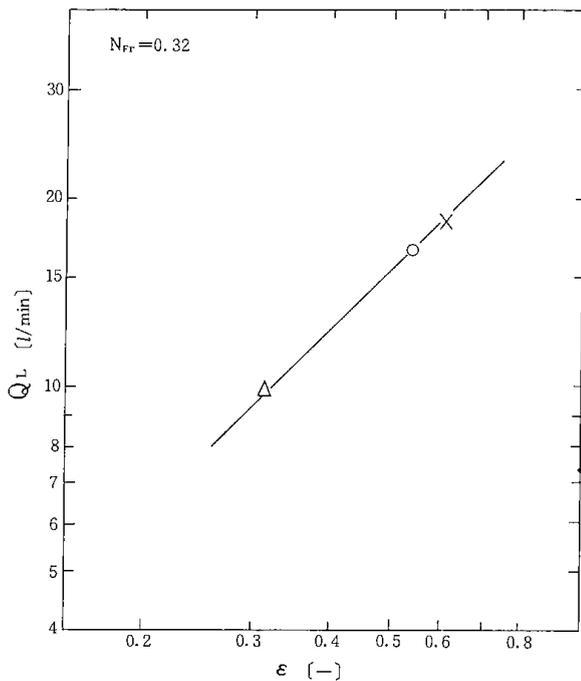


Fig. 2-63 Relation between Q_L and ε

るヘッドは、回転円周の接線方向にかかるヘッドの半分に相当する。しかし液排出のヘッドは実用上、必ずしも大きくとる必要はなく、また、排出口も装置の回転軸方向にとりつけることによって装置設置空間を小さくできるメリットもある。

2・3 懸濁液の排出試験

排ガス中の SO_x 除去などの湿式除去法においては吸収液中に、ガス吸収剤としての固体粒子を懸濁させる場合が多い。この場合、固体粒子による装置内の目詰りや沈積による閉塞が生じやすく、種々の工夫が必要とされる。横型攪拌槽をこのようなプロセスに適用する際の長所の一つは、装置内の液体が乱流状態にあるのでこのようなトラブルを防止できる点にある。しかしながら、懸濁液の流通操作に、回転液層を活用した本方式を適用する場合、使用する粒子の密度、粒径によっては排出機半径方向に濃度分布が生じ、供給濃度と排出濃度のアンバランスを生じかねない。そこで、この点について実験的検討を行った。使用した固体粒子の密度と粒径分布をそれぞれTable 2-8, Fig. 2-64に示した。

Table 2-8 Density of solid particles

Glass bead	: 2.57 gr/cc
Olivine sand	: 2.88 gr/cc
$CaCO_3$: 2.72 gr/cc

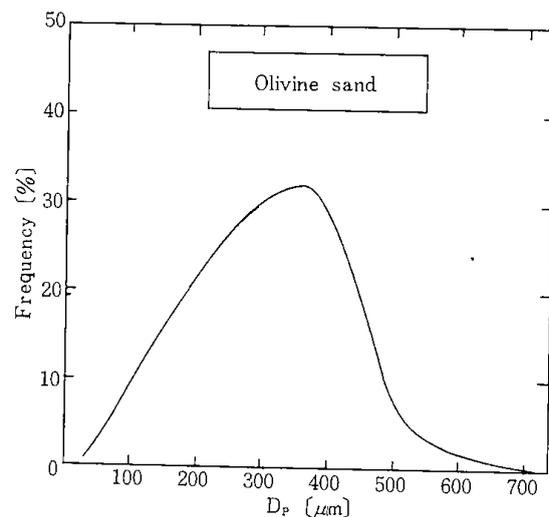
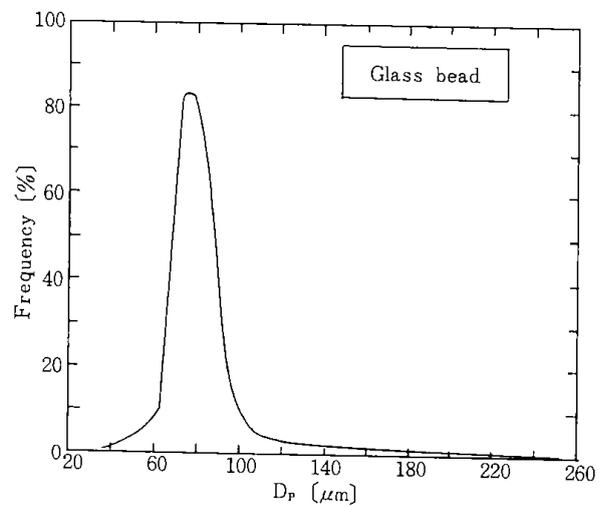
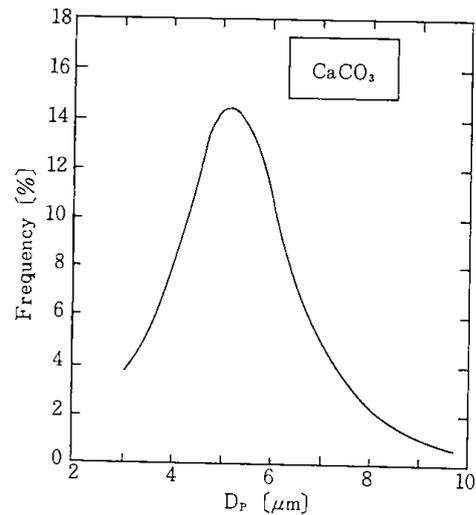


Fig. 2-64 Size distribution of solid Particles used

2・3・1 排出機内の粒子濃度の不均一性とフルード数の関係

Fig. 2-41(b)の装置を用いて、懸濁液回分式の

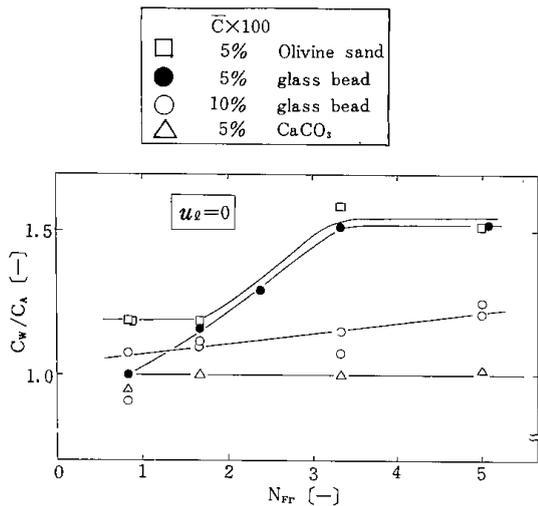


Fig. 2-65 Relation between C_w/C_a and N_{Fr}

場合の粒子濃度の片寄りを調べた。排出機の円周上に直角に取付けたサンプル孔 (Fig. 2-53 (b) の⑩) と、回転軸方向の液排出口から、実験開始時から10数分後に試料を採取し、粒子濃度 C_w 、 C_a を測定した。 C_w は周壁上の粒子濃度、 C_a は排出液口の濃度である。Fig. 2-65 に、 C_w/C_a と排出機攪拌羽根のフルード数 N_{Fr} との関係を示した。図示の結果から、密度 ρ_p および粒径の大きいオリビンサンドと、5%濃度のガラスビーズについては、 $N_{Fr} > 2$ の範囲で C_w/C_a が非常に大きくなり、半径方向の濃度の片寄りが大きく、粒子沈降速度を無視することができないことがわかる。また、ガラスビーズの $\bar{C} = 5\%$ と 10% の場合を比較すると、 \bar{C} の大きい方が、粒子濃度の片寄りが小さくなっている。排出機の羽根径と直径の比 $D_{t2}/D_{t1} = 0.947$ であり、周壁と羽根先端との空間は $0.026 D_{t2}$ である。いま、ガラスビーズが周壁に均一に沈積するとすれば、沈積層の厚さは、 $\bar{C} = 5\%$ 、 $\bar{C} = 10\%$ の場合に、それぞれ $0.01 D_{t2}$ 、 $0.02 D_{t2}$ となる。 $\bar{C} = 10\%$ の場合には周壁と羽根先端の空間距離に近づくことになる。したがって、この場合には、一旦沈積した粒子が羽根の作用によって分散されるために、 N_{Fr} が大きくなっても C_w/C_a があまり大きくなり、粒子の分散がよくなったと考えられる。 d_p の小さい CaCO_3 については、 N_{Fr} が大きくなっても $C_w/C_a = 1$ となり、粒子沈積の影響を無視できることがわかる。

2.3.2 懸濁液流通試験

排出機出口の粒子濃度と供給濃度の比 C_{out}/C_{in} 対 N_{Fr} の関係を Fig. 2-66 に示した。同図から、 d_p の大きいオリビンサンドについては、 C_{out}/C_{in}

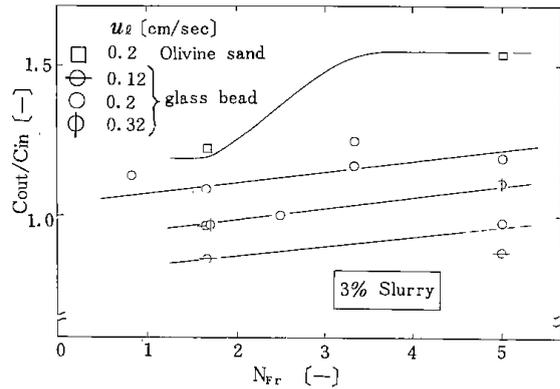


Fig. 2-66 Relation between C_{out}/C_{in} and N_{Fr}

の値は N_{Fr} が大きくなるにつれて急激に増加している。回分式の場合と同様、半径方向の粒子の蓄積が大きくなり、その結果、排出濃度が増加したと思われる。一方、ガラスビーズについては、データのバラツキは大きい、 $C_{out}/C_{in} = 1$ の近傍にあり、 N_{Fr} の影響も比較的小さい。

ガラスビーズを用いた場合の C_{out}/C_{in} と液流速 u_L の関係を Fig. 2-67 に示した。同図は、 $u_L = 0$ の結果から予想される値よりも C_{out}/C_{in} の値は小さく、 u_L の影響が大きいことを示している。しかし、 C_{out}/C_{in} におよぼす u_L の影響の現われ方は複雑である。

今、排出機を円筒型遠心沈降機にたとえれば、Fig. 2-68 に示すような排出機内の固体粒子の2次元運動は Eq. (12) で表わされる⁷⁾。

$$\left. \begin{aligned} \frac{de}{dL} &= \frac{v_g}{4} \cdot \frac{\omega^2 e \cdot \varepsilon}{Q_L \cdot g \cdot U_e} \cdot D_{t2}^2 \\ v_g &= \frac{g(\rho_p - \rho) D_p^2}{18\mu} \end{aligned} \right\} \dots\dots (12)$$

ただし、 $e = D/D_{t2}$ 、 L : 排出機軸方向の長さ、 $\varepsilon = (D_{t2}^2 - D^2)/D_{t2}^2$ 、 Q_L : 体積流量、 U_e : 軸方向の流れの速度分布関数であり、 v_g は重力場の粒子終末速度 (Stokes の抵抗法則の成立を仮定する)、 D_p は粒子直径である。Eq. (12) は $D_{t2} =$ 一定の実験条

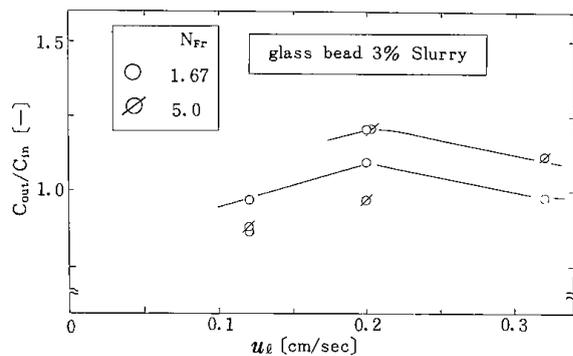


Fig. 2-67 Relation between C_{out}/C_{in} and u_L

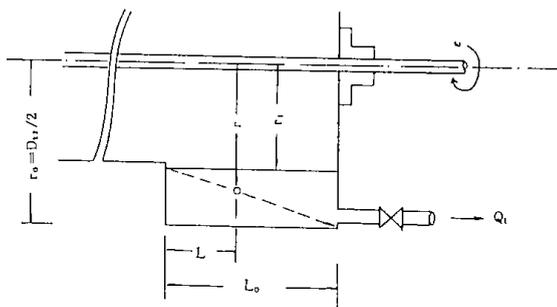


Fig. 2-68 Diagram of liquid discharger as a centrifugal separator

件より, Eq. (13)で表わすことができる。

$$\frac{de}{dL} \propto D_i^2 (\rho_v - \rho) \cdot N_{rr} / u_i \quad (13)$$

Eq. (13)は de/dL が小さい程, $C_{out}/C_{in} = 1$ に近づくことを意味している。したがって, u_i が大きくなると, $C_{out}/C_{in} = 1$ に近づくことが予想される。Fig. 2-67に同示の結果から, $u_i \geq 0.2 \text{ cm/sec}$ の場合には Eq. (13)から推定される傾向を現わしている。しかし, $u_i < 0.2 \text{ cm/sec}$ ではこれと逆の傾向となり, u_i が減少すると C_{out}/C_{in} も減少している。これは, 槽内での粒子沈降の影響が現われたためと考えられる。

Fig. 2-69に, CaCO_3 を用いた場合の C_{out}/C_{in} と N_{rr} の関係を示した。同図から, u_i の変化によらず, また, N_{rr} が増加しても, $C_{out}/C_{in} = 1$ となっている。したがって, 本方式の排出機を懸濁液の流通操作に適用する場合, 固体粒子径として数 $10 \mu\text{m}$ 以下のものが適していることがわかる。

結言

横型攪拌槽の液連続操作に必要な液排出機を開発し, 排出機の特長におよぼす諸因子の影響について検討した。その結果, 次のことが明らかになった。

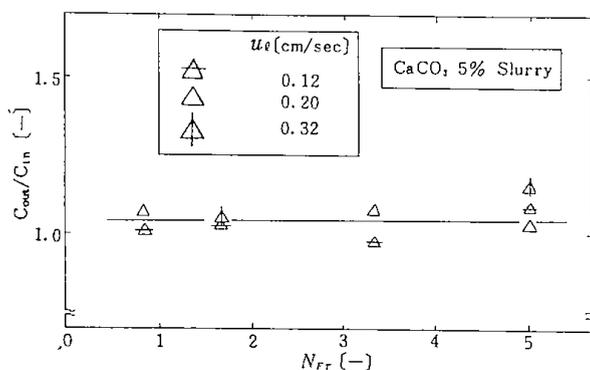


Fig. 2-69 Relation between C_{out}/C_{in} and N_{rr} (CaCO_3)

1) 液排出機能を有する流動状態の形成に必要な動力を測定した結果, 所要動力と排出機内の羽根幅との間に P_v の $W_i^{-0.72}$ の関係が成立している。排出機の長さが短かく, この長さに占める排出機内の羽根幅が大きいほど動力が有効に伝達され, 流動状態 B が形成され易い。また, 排出機内の液量率が大きいこと, 即ち, 排出機の径が気液接触部の径に比べて大きいほど, B 状態が形成され易いことがわかった。

2) B 状態の形成に必要な動力数 N_{PB} の推定式を導びき, 抗力係数を実験的に求めた。その結果, Eqs. (7), (7')を用いて, 動力の推定が可能となった。

3) 気液並流操作により, 排出機の液吐出流量を測定し, また, 排出機内の中空回転液層からのガス流通試験を行い, 本排出機が実用的に使用できることを明らかにした。

次に, 排出機の適用範囲を明らかにする目的で, ガラスビーズなどの固体粒子を含む懸濁液を対象とした流通試験を行った。その結果つぎのことがわかった。1) 排出機内での液滞留時間を大きくした場合の粒子濃度の片寄りを測定した結果から, 固体粒子径として数 $10 \mu\text{m}$ 程度の粒子を含む懸濁液の流通操作に本排出機を適用できることがわかった。また, 粒子径が $100 \mu\text{m}$ よりも大きくなると, 粒子の排出濃度が供給濃度に比べて増加するようになり, 粒子濃度の安定した連続操作がむづかしくなることがわかった。

Nomenclature

A_b	= contact area of turbine blade with rotating annular liquid	(m^2)
C_{in}	= inlet concentration of slurry liquid	(gr/cc)
C_{out}	= outlet concentration of slurry liquid	(gr/cc)
C_w	= concentration of slurry liquid at vessel wall	(gr/cc)
C_a	= concentration of slurry liquid at radial direction	(gr/cc)
\bar{C}	= average concentration of slurry liquid	(gr/cc)
D_i	= impeller diameter	(m)
D_t	= vessel diameter	(m)
H	= head	$(\text{Kg} \cdot \text{m/kg})$

L	= vessel length	[m]	u_L	= liquid flow rate	[m/hr]
L_o	= vessel length	[m]	W_L	= width of impeller blade	[m]
l	= distance between impellers	[m]	W_b	= length of impeller blade	[m]
N_{Fr}	= Froude number ($=n^2 \cdot D_i/g$)	[-]	ε	= ratio of liquid volume to vessel volume	[-]
N_{FrB}	= Froude number at B state ($=n^2 \cdot D_i/g$)	[-]	ω	= angular velocity	[1/sec]
N_i	= number of impellers	[-]	Lirature Cited		
N_P	= power number ($=g_c P/\rho \cdot n^3 \cdot D_i^5$)	[-]	1)	Fukuda, T., K. Idogawa and K. Sato: Application for a patent is pending	
N_{PB}	= power number at B state ($=g_c \cdot P/\rho \cdot n^3 \cdot D_i^5$)	[-]	2)	Ando, K., H. Hara and K. Endoh: <i>Kagaku Kōgaku</i> , 35 , 466 (1971)	
N_{Re}	= Reynolds number ($=D_i^2 \cdot n \cdot \rho/\mu$)	[-]	3)	Ando, K., T. Fukuda, K. Sato and K. Endoh: <i>Kagaku Kōgaku</i> , 38 , 540 (1974)	
n_b	= number of blades	[-]	4)	Ando, K.: <i>Kagaku Sōchi</i> , 1975 . No.2, 19	
P	= power consumption for agitation	[Kg·m/sec]	5)	Tamaki, Y., A. Harada and S. Ito: <i>Kagaku Kōgaku Ronbunshu</i> , 1 , 75 (1975)	
P_V	= power consumption per unit volume of liquid	[Kg·m/sec·m ³]	6)	Tamaki, Y., A. Harada and S. Ito: <i>Kagaku Kōgaku</i> , 37 , 943 (1973)	
Q_L	= volume flow rate of liquid	[m ³ /hr]	7)	Oyama, G. and S. Ito: "Bunri and Kon-go", p109, Maruzen Book Company (1961)	
r_o	= radius of circular vessel	[m]			
r_i	= radius of circular vessel at each position	[m]			

第3章 ベンチスケール試験

3.1 重油燃焼排ガスの $\text{NO}_x \cdot \text{SO}_x$ 同時除去試験——(横型攪拌式吸収装置)マグネシウム化合物—鉄(II)—edta系吸収剤——

井戸川 清・三浦正勝・福田隆至

緒言

石炭ボイラ燃焼ガス中には高濃度の NO_x , SO_x が含まれ、一般の燃焼装置の排ガスに比べて極めてダーデイである。そこで、懸濁状吸収液を用いた高濃度の NO_x , SO_x の除去操作に横型回転型式の吸収装置がどの程度有効であるかをテストし、また、装置上の改善ならびに装置設計上の指針をうため、実際の燃焼排ガスに NO , SO_2 を添加したガスを用いてこれらのガスの除去試験を行った。横型攪拌吸収装置による NO_x , SO_x の除去性能と操作条件との関係について検討した。

1. 実験装置と方法

実験装置の概要を Fig. 3-1 に示した。吸収装置本体には、槽径、 $D_t = 0.159\text{m}$ 、槽長と槽径の比、 $L/D_t = 6$ のステンレス製横型攪拌槽を用いた。内部には邪魔板4枚が設置されている。使用した攪拌羽根の段数は6段である。なお、攪拌羽根および邪魔板の寸法比は前報¹⁾の場合と同一とした。ガス源には、室内温風暖房機からの燃焼排ガスをを用いた。操作はつぎのようにして行った。まず、Fig. 3-1 の暖房機からの排ガスを、水洗塔で水と向流接触して除塵したのちオリフィス流量計で計量し、配管中に設けた加熱ヒータで実験温度に加熱してから槽内に導入した。なお、暖房機排ガス中

の NO , SO_2 の濃度調整に当ってはシリンダーから NO , SO_2 を加え、配管中に設けたガス混合器に導入し、排ガスと十分混合した。吸収液は攪拌機付タンクで調整した。これをポンプで吸収装置に導入し、循環使用した。実験は槽入口ガス濃度が一定になったことを NO_x 計で確かめてから開始した。 NO_x の吸収速度は槽入口、出口の NO_x 濃度差と供給ガス流量から求めた。ガスの分析には、日立堀場製赤外線吸収方式の NO_x 計、富士電機製赤外線吸収方式の SO_2 計、TAYLOR SERVOME X製の O_2 計を用いた。実験条件を Table 3-1 に示す。吸収剤としては、市販の工業薬品を用いた。

Table 3-1 Experimental conditions

t	=	30°C
ϵ	=	0.5 [-]
u_g	=	216–1336 m ³ /m ² ·hr
u_l	=	10 m ³ /m ² ·hr
n	=	1.67–7.5 rps
gas components		
NO_x	=	207–750 ppm
SO_2	=	240–1800 ppm
O_2	=	2.8–21 %
liquid components		
MgSO_3	=	0.011–0.11 mol/ℓ
Mg(OH)_2	=	0.11 mol/ℓ
FeSO_4	=	0.06–0.24 mol/ℓ
edta	=	0.05–0.01 mol/ℓ

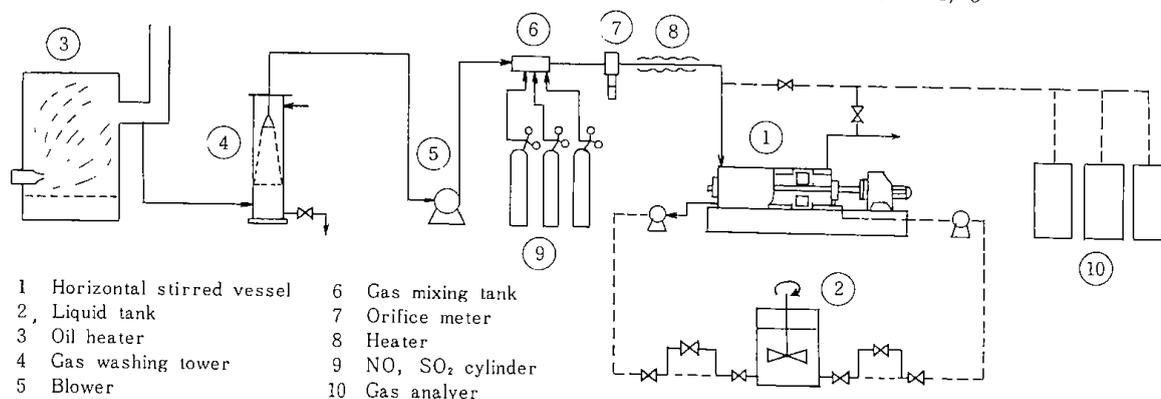


Fig. 3-1 Schematic diagram of experimental apparatus

2. 実験結果

NO_xの吸収速度 $N_A \cdot a'$ と、攪拌吸収装置入口、出口のNO_x分圧の対数平均値 p_{Alm} との関係を示したのが Fig. 3-2 である。 $N_A \cdot a'$ は p_{Alm} に比例して増加していることがわかった。

FeSO₄ と edta の濃度比が一定の条件下で、 $N_A \cdot a' / p_{Alm}$ と edta 濃度 の関係を示したのが Fig. 3-3 である。 $N_A \cdot a'$ は吸収液濃度の0.2乗に比例して増加していることがわかった。第1章第2節の結果と本結果から横型攪拌槽内のNO_x吸収反応は気液両相の抵抗に支配されていることがわかった。NOと本吸収液の反応はNOおよびFe(II)-edta-SO₃²⁻濃度に関してそれぞれ一次の反応であるか

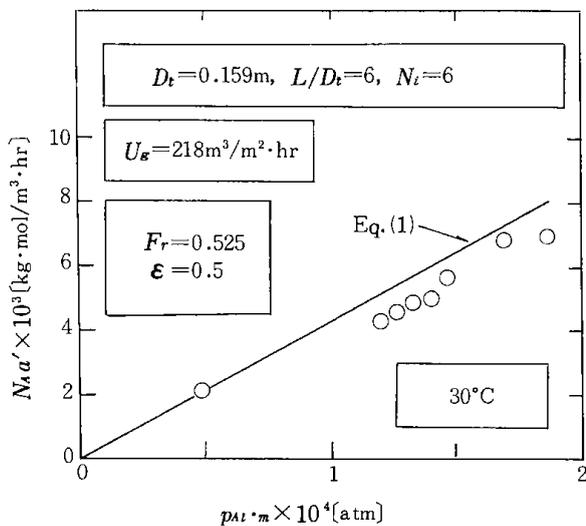


Fig. 3-2 Relation between NO_x absorption rate, $N_A \cdot a'$ and mean partial pressure of NO_x, p_{Alm}

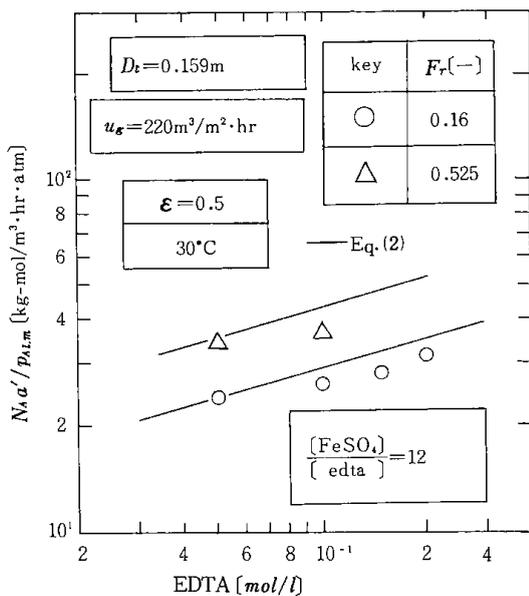


Fig. 3-3 Relation between $N_A \cdot a' / p_{Alm}$ and concentration of absorbing liquid

ら、NO_xの吸収速度は次式⁴⁾で与えられる。

$$N_A \cdot a' = \frac{p_{Alm} \cdot a'}{1/k_L + H/\sqrt{k_r \cdot D_A \cdot C_B}} \quad (1)$$

$$N_A \cdot a' / p_{Alm} = \frac{a'}{1/k_G + H/\sqrt{k_r \cdot D_A \cdot C_B}} \quad (2)$$

Figs. 3-2, 3-3に示した実線は、Eqs. (1), (2)に操作条件、装置条件を代入してえられた推定値である。両図から実測値と推定値とはほぼ近い値となっているが、実測値にくらべて推定値がわずかに大きくなっている。なお、装置入口のNO_x中に占めるNOの割合は98%であった。また、SO₂の除去率は共存するNO_x濃度に関係なく、98%以上であった。

Fig. 3-4にNO_x除去率 η におよぼすガス空塔供給速度 u_g の影響を示した。 η は u_g の増加とともに減少している。槽内の気相をピストン流れ、液相を完全混合と仮定すると、 η の推定式はEq. (3)²⁾となる。

$$\eta = 100 \left\{ 1 - \exp \left\{ - \frac{(R \cdot T / u_g) \cdot L \cdot k_G \cdot a' \cdot \sqrt{k_r \cdot D_A \cdot C_B} / H}{k_L + \sqrt{k_r \cdot D_A \cdot C_B} / H} \right\} \right\} \quad (3)$$

Fig. 3-4中に示した実線は、Eq. (3)に操作条件、装置条件、諸物性値を代入して求めた η の推定値である。推定値と実測値の傾向は一致しているが、推定値の方が大きくなっている。この差はガスのピストン流れからのずれによるものと思われる。なお、計算に用いた k_r , D_A , H の値はそれぞれ第1章第2節の場合と同様の方法で推定し、 $k_G \cdot a'$ は既報³⁾の実験式から、 a' は第2章第2節の実験式から算出した。

槽出口、入口のNO_x濃度比、 p_{A0} / p_{Ai} とフル

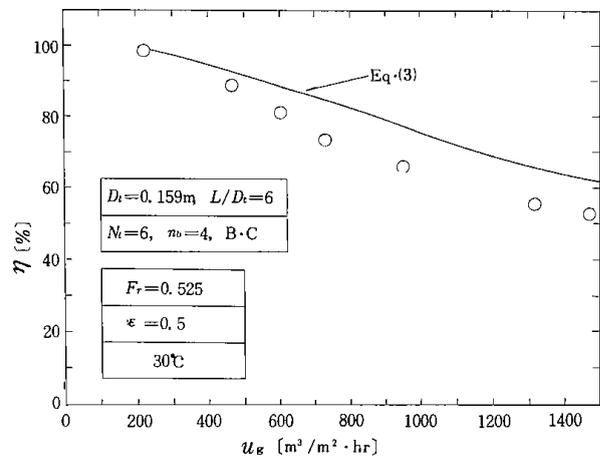


Fig. 3-4 Effect of gas velocity on NO_x absorption efficiency

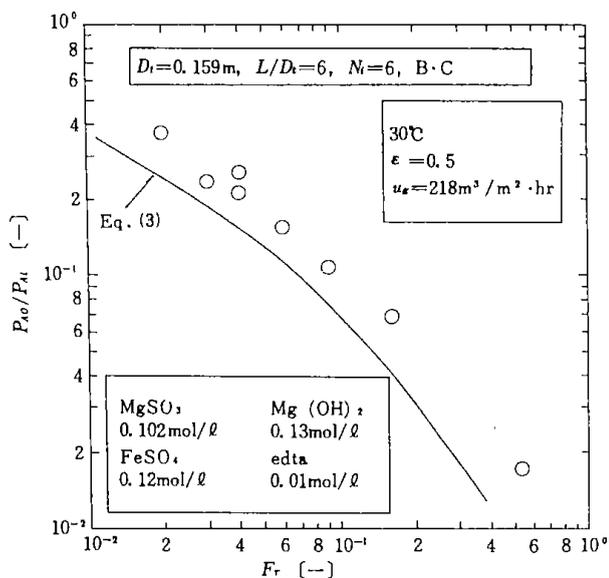


Fig. 3-5 Effect of Froude number, F_r on the ratio, P_{AO}/P_{AI}

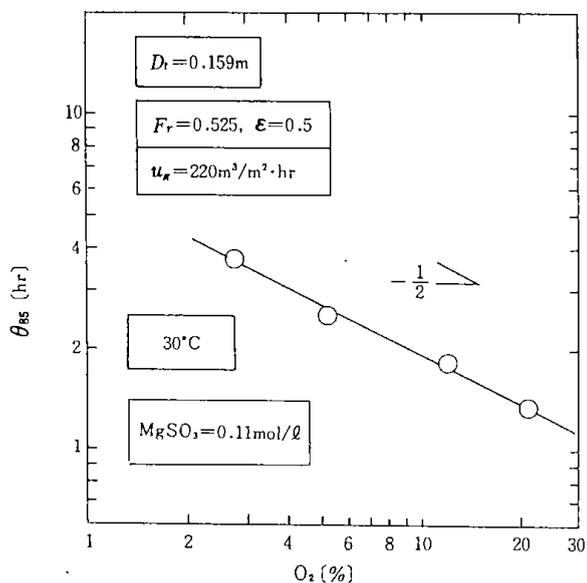


Fig. 3-6 Effect of the concentration of oxygen on θ_{ss}

ード数 F_r との関係を示したのが Fig. 3-5 である。NO_x の出口濃度は低フルード数域においてもかなり低下することを示している。同図に Eq. (3) より求めた推定値を実線で示したが実測値とほぼ同様な傾向を示している。

NO_x 初期除去率の85%値まで低下したときの吸収時間 θ_{ss} と O₂ 濃度の関係を示したが Fig. 3-6 である。

同図より、 θ_{ss} は O₂ 濃度の 1/2 乗に逆比例して低下しており、第 1 章第 3 節の結果と一致した。

Fig. 3-7 に槽入口ガス中の NO_x、O₂ 濃度がほぼ一定の条件下での θ_{ss} におよぼす SO₂ 濃度の影響を示した。本吸収剤としては、Fe(II)-edta-MgSO₃ 懸濁液に Mg(OH)₂ を 0.75 wt% 添加して

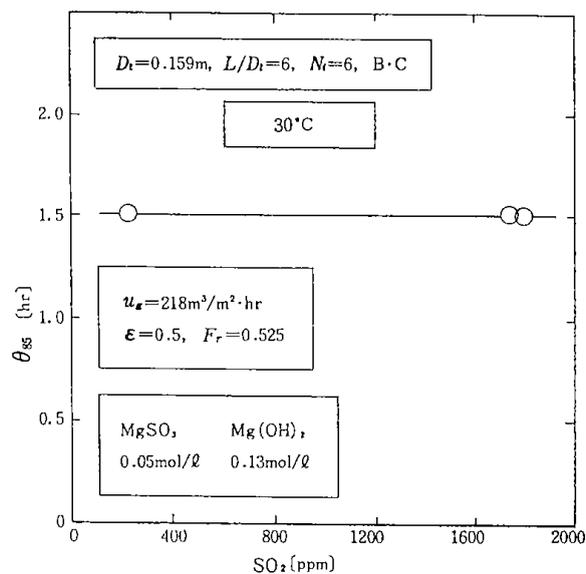


Fig. 3-7 Effect of the concentration of SO₂ on θ_{ss}

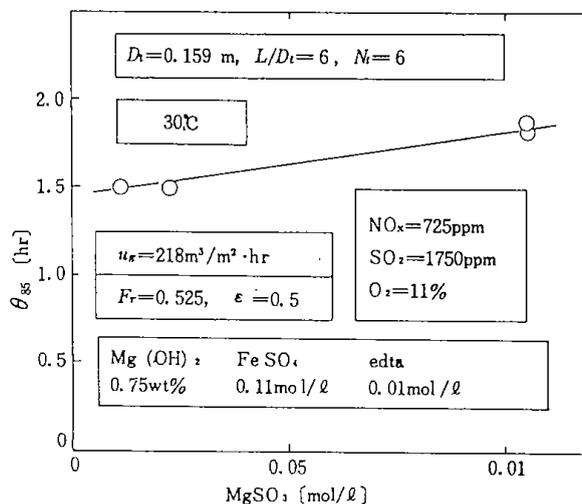


Fig. 3-8 Effect of the concentration of MgSO₃ in the liquid on θ_{ss}

いるので、Mg(OH)₂ と排ガス中の SO₂ とが反応して MgSO₃ が生成すると考えられる。後述するように、吸収液の NO_x 吸収能は MgSO₃ 濃度を高くすると増加する傾向にある。本条件下で、 θ_{ss} にいたる時間内に生成される MgSO₃ 量は Mg(OH)₂ 添加量の 0.1 から 0.8% を占めるにすぎない。

第 1 章の基礎実験では、SO₂ が 1500 ppm をこえると θ_{ss} は低下しはじめる。Fig. 3-7 の結果から SO₂ 濃度が高い場合でも θ_{ss} は一定となっている。したがって、SO₂ 濃度の高い場合、Mg(OH)₂ の添加により、吸収液の NO_x 吸収能力は増加する。

θ_{ss} におよぼす MgSO₃ 濃度の影響を Fig. 3-8 に示した。

θ_{ss} は添加 MgSO₃ 濃度の増加により、大きくなる傾向を示した。

NO_x の除去率が 50% に低下した吸収液に FeSO₄

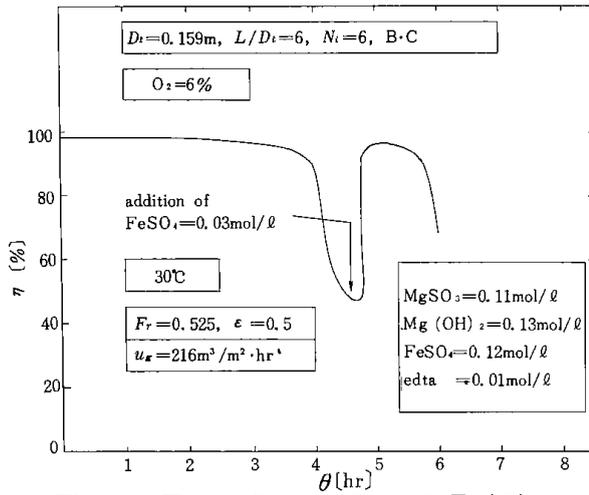


Fig. 3-9 The addition effect of Fe(II) during absorption of NO_x

を添加してNO_x吸収能の回復を試みたのがFig. 3-9である。NO_xの吸収能はFeSO₄のみの添加で回復がみられた。また、同様の条件下で、MgSO₃を吸収液に添加した場合には、NO_xの吸収能は回復がみられなかったことから、MgSO₃にくらべて、Fe(II)の消費が比較的大きいことがわかった。

結 言

ベンチスケール横型攪拌槽を用いて、排ガス中

のNO_xおよびSO₂の、Mg化合物-Fe-edta系懸濁液による吸収実験を行なった。その結果、つぎのことが明らかになった。

- 1) 500ppm程度のNO_x、SO₂のほとんどが除去された。
- 2) NO_x除去率は、攪拌羽根の低回転数域においても比較的高い値となった。
- 3) 横型攪拌式吸収装置の物質移動係数、NOと吸収液との反応速度定数および諸物性値から推算したNO_xの吸収速度と実測値とはほぼ一致した。また、ガスをピストン流れ、液を完全混合と仮定して、NO_x除去率の推定式を導き、実測値と比較したところ、推定値の方が幾分高い値となった。このことから、装置上の改善の指針がえられた。
- 4) 本吸収液中のMg(OH)₂の添加は高濃度のSO₂が共存する場合のNO_x吸収除去に有効であるとの知見をえた。
- 5) 排ガス中の酸素濃度が高い場合には、吸収液の劣化が促進されることから羽根回転数を低回転域に設定することが得索であることがわかった。

使用記号および引用文献は第4章に示した。

第4章 パイロット試験

4.1 NO_x・SO_x同時除去パイロット試験装置の概要

山口 弘

常用排ガス処理量50Nm³/hrのNO_x、SO_x除去パイロット試験装置のフローシートをFig. 4-1に示す。本装置は、吸収部、吸収液調製部、固液分離部の3つの装置に区分できる。これらの装置の仕様をTable 4-1に示した。また、ガスの測定装置をTable 4-2に示した。

吸収装置には横型攪拌槽M-5と充填塔M-4を用いた。

排ガス源および熱源として用いた小型石炭ボイラーM-1はスクリーコンベアによる自動給炭方式で、給炭量は任意に設定することができる。燃焼排ガスは、ボイラー出口の主煙道から分岐した80

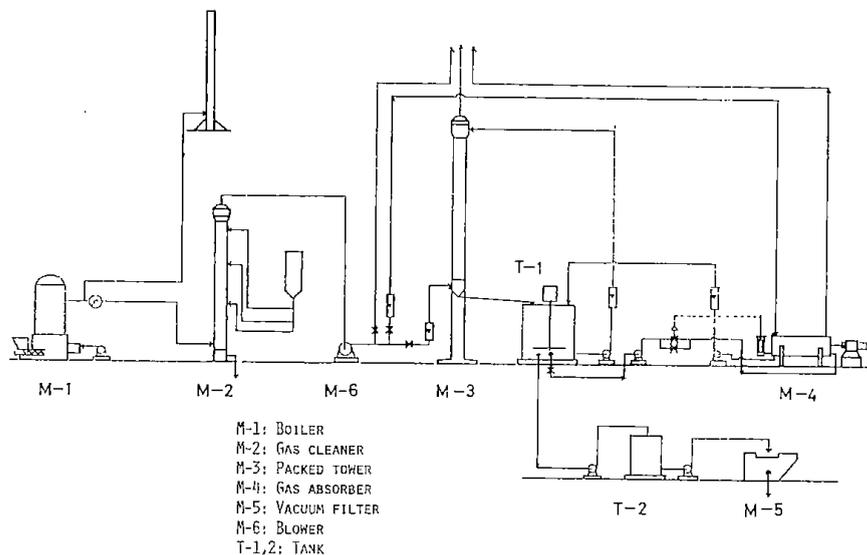
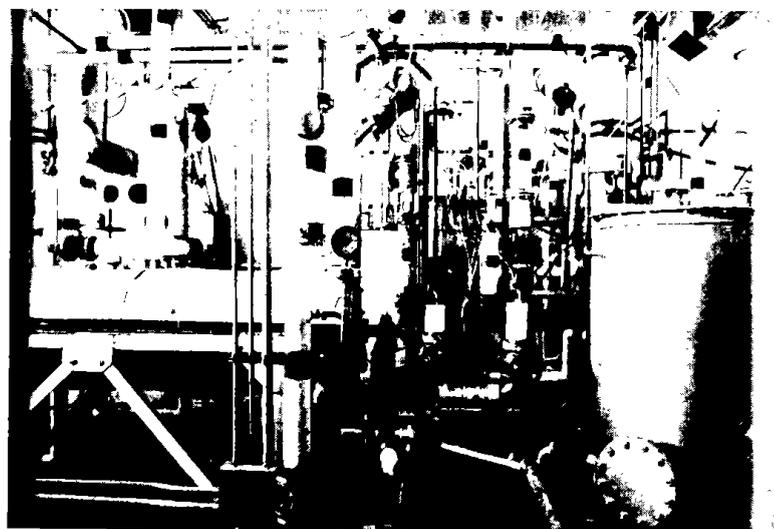


Fig. 4-1 Schematic diagram of pilot plant for simultaneous removal of NO_x and SO_x from flue gas of coal-fired boiler



A view of Test plant

Table4-1 Detail of pilot plant

sign	equipment	number	material	specification
M-1	boiler	1	SS41	Niken Saburo boiler S-3, evaporating capacity: 100kg/hr, maximum operating pressure: 7kg/cm ² , exhaust gas rate: 300Nm ³ /hr
M-2	gas washing tower	1	SS41	300 ^φ ×3000 ^H
M-3	blower	1		Taiko Kikai RB-50P type, discharging pressure: 2000mmaq, flow rate: 150 Nm ³ /hr max.
M-4	packed tower	1	SUS304	200 ^φ ×3000 ^H , packing: san packing No. SPC-16B/pitch 16 mm
M-5	horizontal stirred vessel	1	SUS304	399 ^φ ×1995 ^H , impeller: 6, baffle plate: 4, baffle plate for prevention gas from channeling: 2, motor: Fuji electric KS-15 type
M-6 M-10	agitator	5		Shimazaki AG-04 type, agitation capacity: 500l, 0.4kW×200V
M-11	dehydrator	1		Heikoseisakusho filter press, max. disposal rate: 35ℓ/min max. operating pressure: 5kg/cm ²
K-1	liquid level transmitter	1		Fuji electric FQR-NO-H095, detectable liquid level: 0-300mm
K-2	electric control valve	1		Fuji electric ZNA2FSC1, size: 25A×10A, lift: 12mm
K-3 K-4	pH meter	2		Toa Dempa Kogyo HIC-2 type
T-1 T-2	liquid tank	2	SUS304	800 ^φ ×1150 ^H , steam heater
T-3	tank for MgSO ₃ synthesis	1	SUS304	800 ^φ ×1150 ^H
T-4 T-5	tank for the preparation of solution	2	SUS304	800 ^φ ×1150 ^H
T-6	tank for spent liquid	1	SS41	800 ^φ ×1150 ^H
P-1 P-9	pump	9		Nikiso Monoflex FRP-1/2 type, flow rate: 25ℓ/min, discharge pressure: 10m ag
P-10 P-11	pump	2		Nikiso Monoflex FRM-3/8, flow rate: 13ℓ/min, discharge pressure: 10m aq

Table4-2 Gas analyzer used

gas component	method	analyzer
NO and NO ₂	non-dispersion infrared method	Horiba ENOA-112 type
NO and NO ₂	chemiluminescence method	Fujidenki ZBX ₁ ZZ 22-1 type
SO ₂	non-dispersion infrared method	Fujidenki ZAP ₁ Z011-Z5 type
CO ₂	non-dispersion infrared method	Horiba (S) ENDA-124 type
O ₂	magnetic dumbbell method	Taylor Servomex type

mmφのパイプより水洗塔M-2に導入される。水洗塔出口における排ガス温度の制御は水洗塔の液流量を調節することにより行なった。除塵され、実験温度に達した排ガスはフロメータで計量され吸収装置に導入される。

MgSO₃はMg(OH)₂懸濁液と純SO₂の反応により合成した。吸収液の調整は次のようにして行なった。まず、攪拌機付タンクT-3~5にそれぞれ、MgSO₃, edta, FeSO₄の所要量を入れ水を加えてる。これらの所定量を攪拌機付吸収液循環タンクT-1, またはT-2に移送する。ここにMg(OH)₂を添加し、十分攪拌し、所定濃度の吸収液を調整した。また、吸収液の温度は吸収循環タンクに内蔵しているスチムヒータで加熱し、実験温度に設定した。これをポンプで吸収装置に給液し、循環使用した。吸収廃液は循環タンクからポンプで廃液タンクT-6に移送する。これをフィルタプレス型の脱水機M-11で固液分離する。

水洗塔からの排水は、カーボンダスト類とタール状物質を多量に含んでいるため、まず、沈澱槽に導入し、沈降性物質を除去したあと、浮遊性カーボンダスト類のほとんどをかきとって除去し、次に砂、砂利および活性炭の充填した汙過槽に送入

して残存するカーボンダスト類、タール物質を分離してから放流した。

操業上の諸問題と対策

操業試験時の主な問題点は排ガス中のダスト除去と燃焼排ガスのO₂濃度の制御であった。すなわち、小型の石炭ボイラーは燃焼効率が低いため、排ガス中にカーボンダストならびにタール状のものが多く含まれる。したがって、ガスの洗滌を十分に行う必要があるが、ダスト量が予想以上に多いため水洗塔で除去し切れず、微細なダスト類は排気ブロワーのケーシング内に附着し、ブロワー閉塞の原因になった。また、微少なカーボンダストは、ガス流量計の内部に附着し、閉塞を生じることがあった。その対策として、炉内を耐火レンガで補修し、火床部の調整によって燃焼の改善を行なったが有効な処置とはならなかった。次の対策として、ボイラー燃焼炉の上部空間(2次空気孔近傍)にプロパンガスを導入し、助燃剤として用いた。その結果、炉内温度が上昇するため、カーボンダスト量は改良前に比べてかなり減少した。同時に排ガス中のO₂濃度の制御も可能になった。

Table4-3に燃焼改善前後の排ガス中の媒塵濃度の一例を示した。なお、媒塵濃度の測定はダス

Table4-3 Dust content

	With propane burning	Without propane burning
Temp. at exit of flue duct	640°C	500°C
O ₂ content in flue gas	8%	5%
Dust content in flue gas	0.605g/Nm ³	0.195g/Nm ³

トチューブ法で行った。

設計上留意した点

NO_x, SO_xの吸収剤が固体粒子を含む懸濁液であるため、吸収装置内および液配管内の閉塞トラブルをさけるために、管径の決定は固体粒子の沈降速度を考慮して行なった。また、充填塔の充填物は固体粒子の沈積しにくい形状のサンパッキン

Table 4-1 を用いた。横型攪拌槽については、ガスの吹抜けを防止するために、装置内上部に半円形状の多孔板を設けた。

4.2 石炭ボイラー排ガスのNO_x・SO_x同時除去試験

—(横型攪拌式吸収装置)マグネシウム化合物—鉄(II)—edta系吸収剤—

福田隆至・井戸川 清・池田光二
三浦正勝・山口 弘

緒言

石炭燃焼排ガス中には比較的高濃度のNO_xとSO_xならびにダストが含まれ、いわゆるダーティな排ガスの典型とされている。エネルギー事情の逼迫により石炭の見直しも行われている。現状ではこのようなダーティ排ガスを対象とする脱硝技術は確立されているとはいえない。湿式法においては、NO_x、SO_xの同時除去が可能であり、ダストや重金属類を含む排ガスにも適用できる利点がある。当所においてはアルカリ土類化合物を含むNO_x、SO_xの吸収剤としてMg化合物-Fe-edta系懸濁液が優れた除去性能を示しうることがわかった。ここでは小型石炭ボイラー排ガスを用いて横型攪拌式吸収装置によるNO_x、SO_x同時除去の除去性能と操作条件との関係について検討した結果を述べる。

1. 試験装置および方法

パイロット試験装置の概要および操作法については本報告の第4章第1節に示した。除去装置としては、槽径Dt=0.399m、槽長と槽径の比L/Dt=5のステンレス製横型攪拌槽を用いた。槽内には邪魔板4枚が取付けられており、攪拌羽根段数は6段である。また、攪拌羽根および邪魔板の寸法比は前報¹⁾の場合と同一である。なお、ガスの吹抜け防止用として、槽内上半分に半円形状の多孔板を取付けている。吸収液は攪拌機付タンクで

調製し、ポンプで横型攪拌槽に導入し、循環使用した。ガスの分析には日立堀場製赤外線吸収式のNO_x計、CO₂計、磁気ダンベル球式のO₂計および富士電機製化学発光式のNO_x計、赤外線吸収式のSO₂計を用いた。循環タンク内における吸収液のPHは東亜電波製のPH計で連続測定した。また吸収液中のFe(II)、SO₃²⁻の分析は本報告の附録に示した方法で行った。NO_xの吸収速度 $N_A \cdot a'$ はNO_xの吸収装置入口、と出口の分圧差と供給ガス流量から求めた。実験条件をTable 4-4に示す。用いた薬品は市販の工業用薬品である。なお、MgSO₃は、懸濁状のMg(OH)₂溶液と純SO₂の反応により合成した。

Table 4-4 Experimental conditions

t	= 40-70	°C
ε	= 0.3-0.7	[-]
u _g	= 200-1020	m ³ /m ² ·hr
u _l	= 4	m ³ /m ² ·hr
n	= 0.025-2.73	rps
gas components		
NO _x	= 90-830	ppm
SO ₂	= 400-550	ppm
O ₂	= 2.2-12.6	%
CO ₂	= 6.8-14.4	%
liquid component		
MgSO ₃	= 0.12-0.29	mol/l
Mg(OH) ₂	= 0.13	mol/l
FeSO ₄	= 0.06-0.24	mol/l
edta	= 0.005-0.02	mol/l

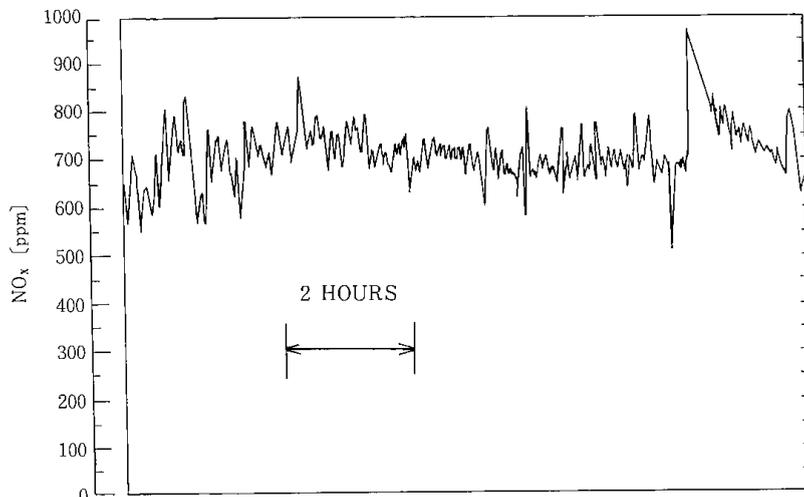


Fig. 4-2 Variation of NO_x level in feed gas

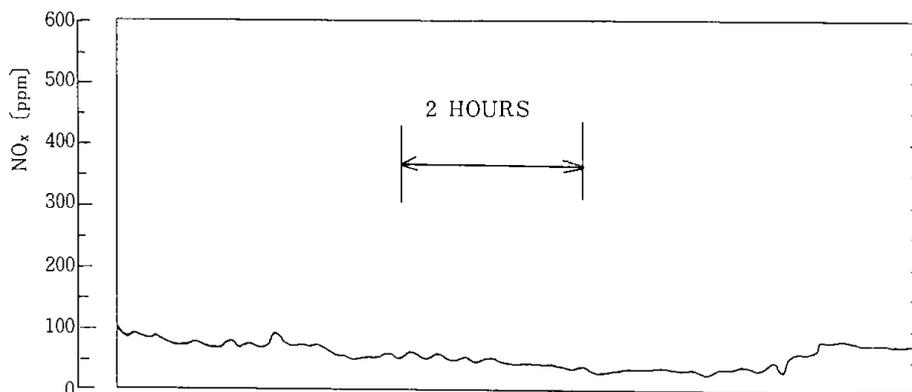


Fig. 4-3 Variation of NO_x level in the gas leaving the absorber

2. 実験結果

石炭ボイラー排ガス中のNO_x濃度は燃焼状態によってかなり変動がみられた。Fig. 4-2 に吸収装置入口NO_x濃度の記録例を示した。また、この場合の吸収装置出口側のNO_x濃度の記録例を Fig. 4-3 に示した。入口側のNO_x濃度の変動にかかわらず、出口側の濃度の変動はかなり小さくなっている。

NO_x の吸収速度 $N_A \cdot a'$ と、吸収装置入口と出口のNO_x 対数平均分圧 $p_{A1,m}$ との関係を Fig. 4-4 に示した。 $N_A \cdot a'$ は $p_{A1,m}$ に比例して増加している。FeSO₄ と edta との濃度比を一定とした条件下で、 $N_A \cdot a' / p_{A1,m}$ との関係を示したのが Fig. 4-5 である。吸収速度は液濃度の0.27乗に比例して増加し

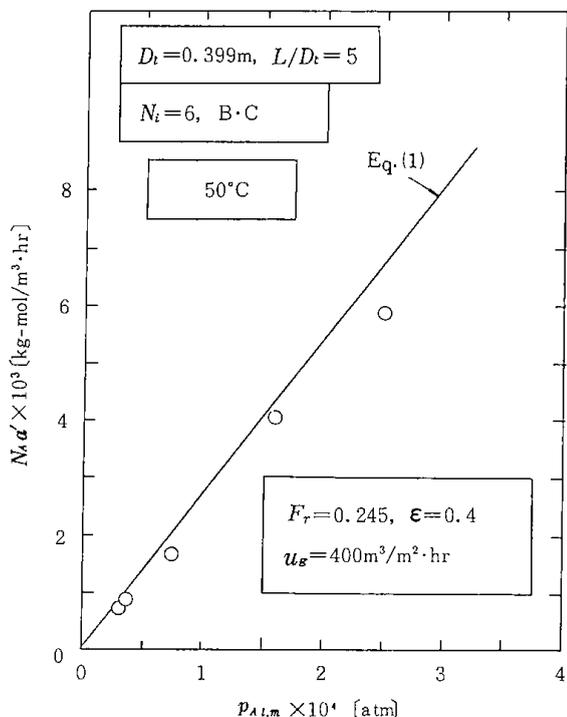


Fig. 4-4 Relation between NO_x absorption rate, $N_A \cdot a'$ and mean partial pressure of NO_x, $P_{A1,m}$

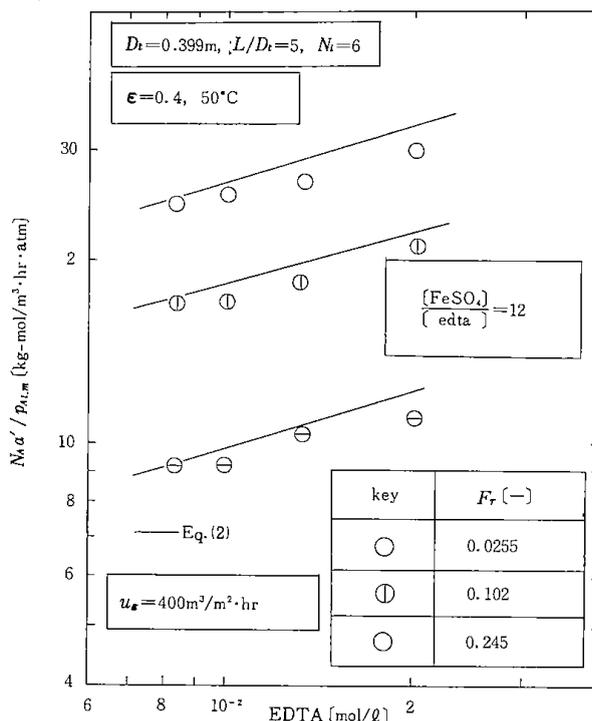


Fig. 4-5 Relation between $N_A \cdot a' / P_{A1,m}$ and concentration of absorbing liquid

ている。第1章第2節および第3章の結果から、NO_xの吸収は気液両相抵抗に支配された迅速擬一次反応を伴う吸収として進行すると考えられる。Figs. 4-4, 4-5 に示した実線はEqs. (1) および(2) に操作条件、装置条件、諸物性値を代入して得られた $N_A \cdot a'$ および $N_A \cdot a' / P_{A1,m}$ の推定値である。推定値は

$$N_A \cdot a' = \frac{p_{A1,m} \cdot a'}{1/k_G + H/\sqrt{k_r \cdot D_A} \cdot C_B} \quad (1)$$

$$N_A \cdot a' / p_{A1,m} = \frac{a'}{1/k_G + H/\sqrt{k_r \cdot D_A} \cdot C_B} \quad (2)$$

実測値と比較的によく一致している。

NO_x 除去率 η と液量率 ϵ との関係を Fig. 4-6 に示した。 η は ϵ に影響されないことを示している。

η とガス空塔供給速度 u_x との関係を Fig. 4-7 に

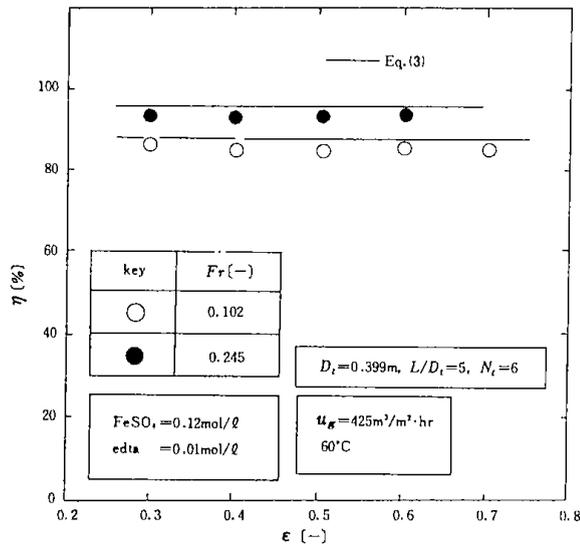


Fig. 4-6 Effect of the liquid holdup on NO_x absorption efficiency

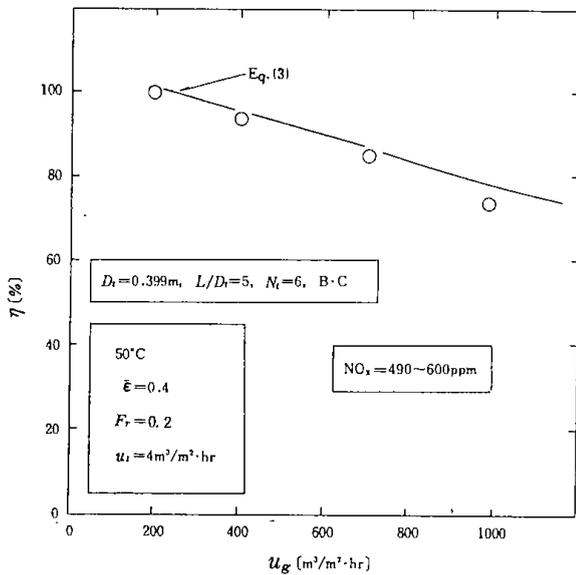


Fig. 4-7 Effect of gas velocity on NO_x absorption efficiency

示した。ηはu_gの増加とともに減少している。槽内の気相をピストン流れ、液相を完全混合と仮定した場合のNO_x除去率ηの推定式は次式で与えられている。²⁾

$$\eta = 100 \left\{ 1 - \exp \left\{ - (R \cdot T / u_g) \cdot L \cdot \frac{k_G \cdot a' \cdot \sqrt{k_r \cdot D_A \cdot C_B} / H}{k_G + \sqrt{k_r \cdot D_A \cdot C_B} / H} \right\} \right\} \quad (3)$$

Figs. 4-6, 4-7 に示した実線は、Eq. (3) に操作条件、装置条件、諸物性値を代入して求めたηの推定値である。推定値は実測値と傾向がよく一致している。本装置内には、槽上部空間に多孔板を取付けているが、ベンチスケールの装置にくらべて気相の流れが改

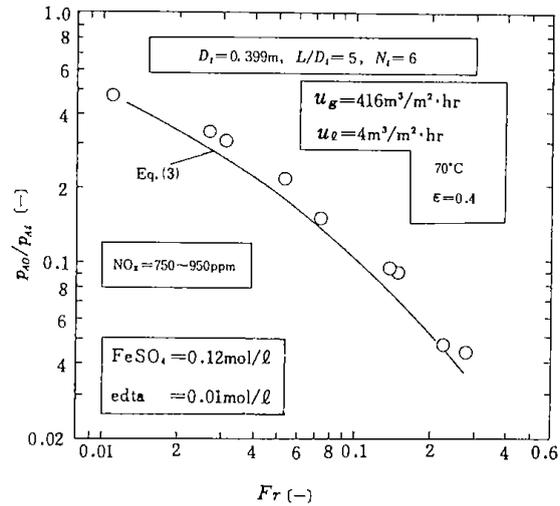


Fig. 4-8 Effect of Froude number, Fr on the ratio, p_{A0}/p_{A1}

善されていることを示している。したがって、NO_x除去率と操作条件の関係についてはEq. (3)を用いて予測することが可能である。なお、計算に用いたk_r, D_A, Hの値は第1章第2節と同様な方法で推定した。a'は本報告第2章第2節の実験式より、k_G・a'は既報³⁾の実験式から算出して用いた。

装置出口と入口のNO_x分圧比p_{A0}/p_{A1}とフルード数Frとの関係をFig. 4-8に示した。同図からNO_x除去率ηを90%以上とするためには、Fr>0.1の条件が必要であることがわかる。同図中の実線はEq. (3)より求めた推定値である。なお、NO_x中に占めるNOは98%であった。また、SO₂の除去率は98%以上であった。

NO_x初期除去率の85%値まで低下したときの吸収時間θ₈₅とO₂濃度との関係をFig. 4-9に示した。データにばらつきはあるが、θ₈₅はO₂濃度の約1/2

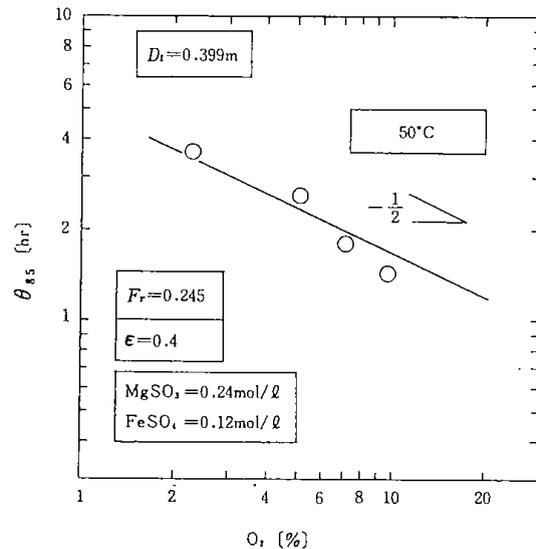


Fig. 4-9 Effect of the concentration of oxygen on θ₈₅

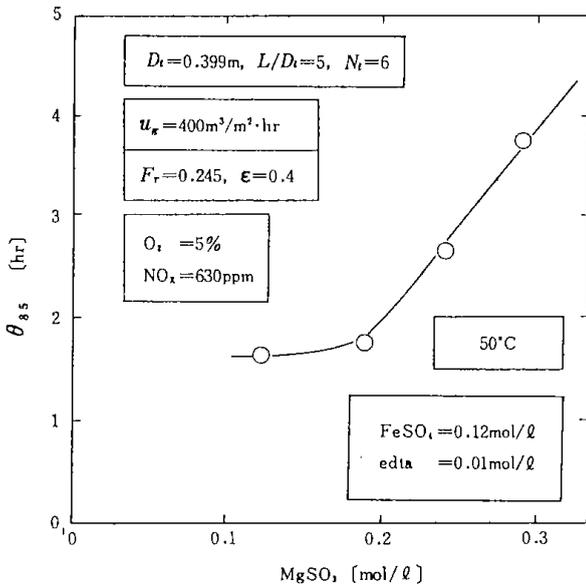


Fig. 4-10 Effect of the concentration of MgSO_3 in the liquid on θ_{85}

乗に逆比例していることがわかった。

θ_{85} におよぼす MgSO_3 添加濃度の影響を Fig. 4-10 に示した。 MgSO_3 濃度が 0.19 mol/l を越えると、 θ_{85} は MgSO_3 濃度の増加に比例して急激に増大している。

Fig. 4-11 に θ_{85} と温度との関係を示した。 θ_{85} は温度が 60°C 以下ではあまり変わらないが、 70°C 以上では増加した。

装置規模が異なれば、物質移動係数が異なることを前報³⁾ で明らかにした。高除去率を持続する大小2つの装置の吸収液の NO_x 吸収能力を比較する。 $D_t=0.159\text{m}$ の装置の単位装置容積当りの $N_A \cdot a'$ は、 $D_t=0.399\text{m}$ に比べて大きい。 NO_x の高除去を持続する吸収時間を考慮すれば、 $D_t=0.399\text{m}$ の

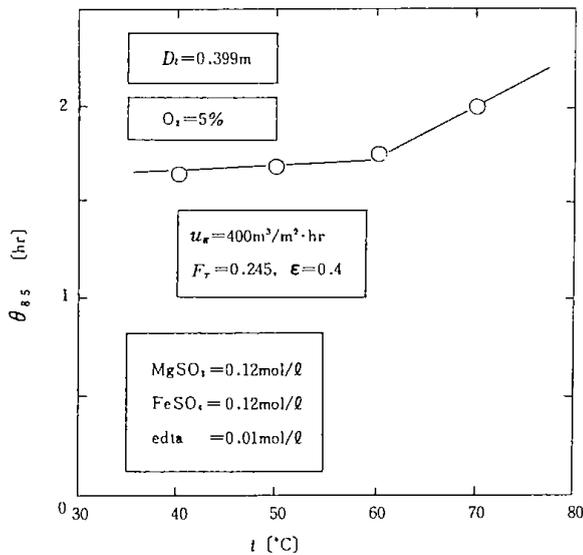


Fig. 4-11 Effect of temperature on θ_{85}

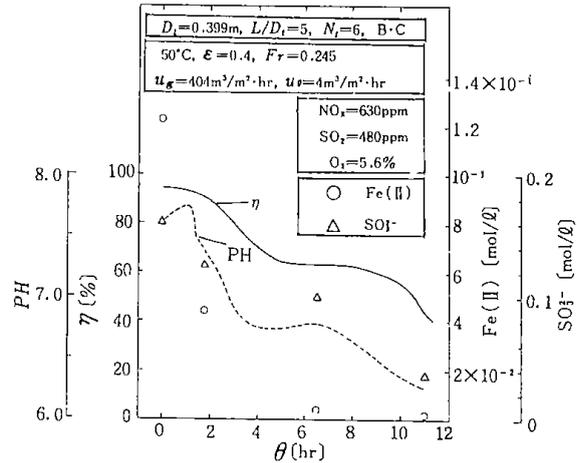


Fig. 4-12 Decreases in NO_x absorption efficiency, pH, the concentration of MgSO_3 and of $\text{Fe}(\text{II})$ with time in recycling operation of the liquid

吸収液量当りの NO_x 吸収量は、 $D_t=0.159\text{m}$ の2倍に増加することになる。したがって、装置規模の大きい方が吸収液の NO_x 吸収能力は大きくなる。

Fig. 4-12 に低濃度の MgSO_3 の条件で、一定量の吸収液をリサイクル使用した場合の η と吸収時間 θ との関係の一例を示した。同図に θ に対応する攪拌機付タンク内の PH, $\text{Fe}(\text{II})$ および SO_3^{2-} 濃度を示した。同図より、 η ならびに PH と θ との関係は SO_3^{2-} 濃度と θ との関係に対応していることを示している。また、 η が 65% 以下に低下した場合には、吸収液中の $\text{Fe}(\text{II})$ の大部分が消費されたことを示しており、 $\text{Fe}(\text{II})$ の O_2 による酸化が急速に進行することがわかった。同時に MgSO_3 は、この時点においても 0.1 mol/l 程度が吸収液中に残存している。したがって、同図の結果と Fig. 4-10 の結果とから、高 NO_x 除去能の持続のためには、吸収液中にかなりの濃度の MgSO_3 を存在させておく必要がある。また、吸収液劣化抑制のためには羽根形状についても検討の余地があるものと考えられる。

結言

Mg 化合物- Fe - edta 系懸濁液による石炭ボイラー排ガス中の NO_x , SO_2 の吸収除去試験を横型攪拌槽を用いてパイロット規模で行った。その結果、つぎのことが明らかとなった。

- 1) NO_x および SO_x とも 90% 以上を除去することができる。この場合の操作条件として羽根のフルード数を 0.1 以上に設定する必要がある。
- 2) NO_x 除去率は液量率に影響されないことがわかった。

(72)

3) 装置の上部空間に多孔板を取付けた結果、NO_x除去率の実測値とEq.(3)により推定した推定値の傾向はよく一致し、槽内の気相の流れが改善されたことがわかった。したがって、NO_x除去率と操作条件との関係はEq.(3)を用いて予測することが可能である。

4) 吸収液量当りのNO_x吸収量は装置規模の大きい方が大きいことがわかった。

5) NO_xの高除去率を持続する吸収液の寿命はMg化合物の添加濃度を大きくすることによって急激に延長された。また、70°Cを越えると、この寿命は延長された。

6) 装置の適用に当っては、羽根形状などの改善の余地のあることがわかった。

4.3 湿式法による石炭ボイラー排ガス中のNO_x、SO_x同時除去試験 — (充填塔) MgSO₃-Fe-edta系吸収剤 —

井戸川 清・福田 隆至・池田 光二
三浦 正勝・山口 弘

諸言

本報告ではMg化合物-Fe-edta系吸収液を用いた場合のNO_x除去装置の性能比較のため、充填塔による石炭ボイラー排ガスのNO_x、SO_x同時除去テストを行なった。吸収液が懸濁状であるため、塩化ビニール製の垂直平行板状の充填物を内蔵した充填塔を採用し、NO_x除去性能と操作条件との関係について検討した。

1. 実験装置

常用排ガス処理量50Nm³/hrのNO_x、SO_x同時除去パイロット試験装置の概要は第4章第1節に示した。除去装置として用いた充填塔は、塔径Dt=0.2m、塔本体高さZ=3mのステンレス製塔で、塔上部にはデミスター、塔下部には液流下口とガス吹込口が設けられている。また、塔本体は等間隔で6節に仕切られ、それぞれの節間には、多孔板(孔径6mmφ、開孔比0.2、正三角形配列)が取付けられている。充填物としては、市販の塩化ビニール製充填物(商品名サンパッキンSPC-16B、ピッチ16mm)を用いている。

2. 測定方法および操作法

2.1 気相物質移動係数と気液接触面積

充填物 SPC-16B を用いた充填塔の気相物質移動係数と気液接触面積をNaOH水溶液によるCO₂の吸収実験によりWalesの方法⁸⁾で求めた。

不可逆擬一次迅速反応の総括抵抗と気相、液相抵抗との関係はEq.(1)で表わされる。

$$1/K_G \cdot a' = H/a' \cdot \sqrt{k_r \cdot C_B \cdot D_A} + 1/k_G \cdot a' \quad (1)$$

但し、Hはヘンリー定数(m³・atm/kg-mol)である。そこで、NaOHの初濃度を変えたCO₂の吸収実験から総括吸収容量係数K_G・a'を求め、縦軸に1/K_G・a'、横軸にH/√(k_r・C_B・D_A)を点綴すれば、Eq.(1)の関係は直線で近似された。したがってこの直線の勾配の逆数から気液接触面積a'が求められ、切片の逆数から気相容量係数k_G・a'が求められる。また、k_G・a'とa'から気相物質移動係数k_Gが求められる。なお、計算に用いたk_r、D_Aの値はWalesの式⁸⁾より、また、本条件下での炭酸塩への転換率は5～40%におよぶためLeva⁷⁾の方法でNaOHの炭酸塩への転換率を0%に補正して得られるK_G・a'を用いた。

操作は気液向流式である。

実験手順を以下のようにして行なった。空気を水蒸気で飽和したあと、フローメータで計量する。シリンダーからのCO₂の流量をマイクロバルブで制御し、空気と合流する。CO₂と空気はステンレス金網を充填したガス混合器を通して混合した。吸収液はフローメータで計量したあと、ポンプで充填塔に送入される。塔への供給ガス濃度が一定になったことをCO₂分析計で確かめたのち、ガスサンプルの吸入流路を塔出口側に切替え連続測定した。ガスサンプル流路が塔出口ガスによって十分置換されたのち、塔入口、出口の吸収液のサンプルを採取した。吸収液の分析は全アルカリと水酸化物の濃度について行った。ガス分析には赤外線吸収式のCO₂計を用いた。CO₂の吸収速度は

NaOHの減少速度から求めた。

実験条件を Table 4-5 に示した。

Table 4-5 Experimental conditions

t	= 30	°C
u_g	= 760-2760	$m^3/m^2 \cdot hr$
u_l	= 19-47	$m^3/m^2 \cdot hr$
C_B	= 0.162-1.17	mol/l
P_{At}	= 0.018-0.031	atm

2-2 NO_xの吸収試験

排ガス源としては、石炭ボイラーからの燃焼排ガスを用いた。排ガスはまず、水洗塔で除塵、冷却されたのち、流量を測定し、充填塔に導入する。攪拌機付タンク中で調整した吸収液をフローメータで計量したあと、充填塔に送入される。ガスと向流接触後、吸収液は循環タンクに戻る。吸収液はこれをリサイクルして用いた。ガス分析には、日立堀場製赤外線吸収方式のNO_x計、CO₂計、磁気ダンベル球式のO₂計、および富士電機製化学発光式のNO_x計、赤外線吸収方式のSO₂計を用いた。吸収液のPHの測定は東亜電波製のPH計を用いた。吸収液中のFe(II)およびSO₃²⁻の分析は本報告の附録に示した方法で行なった。なお、NO_xの吸収速度 $N_a a'$ は、塔入口、出口のNO_x濃度差と供給ガス流量から求めた。実験条件を Table 4-6 に示した。吸収剤として用いたFeSO₄, edta, Mg(OH)₂ は市販の工業薬品である。また、MgSO₃はMg(OH)₂懸濁液と純SO₂の反応により合成した。

3. 試験結果

3-1 充填塔の気相物質移動係数と気液接触面積

前述の方法により、 k_c と a' を求めその結果を Fig. 4-13 に示した。図示の関係から、 k_c は u_g の1/2乗に比例して増加している。また、 a' は u_g によらず一定となっている。Fig. 4-14に k_c , a' におよぼす液空塔供給速度 u_l の影響を示した。 k_c は u_l に影響されないことがわかった。また、 a' は u_l の1/3乗に比例して増加している。以上の結果から k_c を無次元項で表示すれば、Fig. 4-15のようになる。なお、シュミット数 S_{CG} のべき数としては通常、用いられている2/3乗とした。したがって、Figs. 4-13 ~ 4-15の結果から、シャード数 Sh_c , a' はそれぞれ、Eqs.(2), (3)となる。

Table 4-6 Experimental conditions

t	= 40-65	°C
u_g	= 766-3820	$m^3/m^2 \cdot hr$
u_l	= 9.6-51	$m^3/m^2 \cdot hr$
gas components		
NO _x	= 205-835	ppm
SO ₂	= 370-550	ppm
O ₂	= 3.7-14	%
CO ₂	= 6.4-14.2	%
liquid components		
MgSO ₃	= 0.12-0.24	mol/l
Mg(OH) ₂	= 0.13	mol/l
FeSO ₄	= 0.06-0.24	mol/l
edta	= 0.005-0.02	mol/l

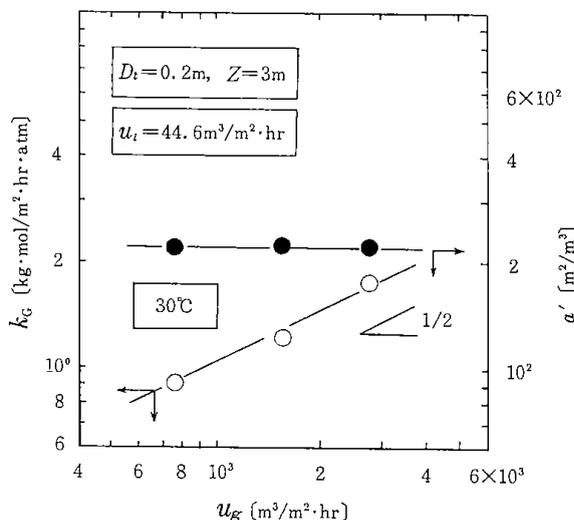


Fig. 4-13 Effects of u_g on k_c and a'

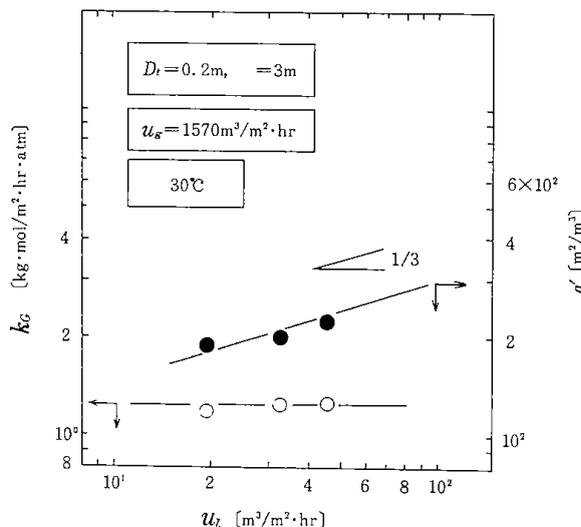


Fig. 4-14 Effects of u_l on k_c and a'

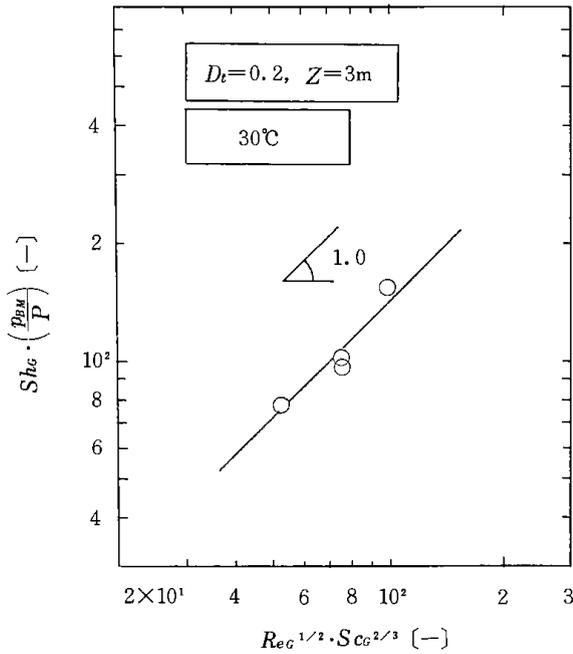


Fig. 4-15 Plot of $sh_G(p_{BM}/p)$ vs. $Re_G^{1/2} \cdot Sc_G^{2/3}$

$$Sh_G \cdot \left(\frac{p_{BM}}{P} \right) = K_1 \cdot Re_G^{1/2} \cdot Sc_G^{2/3} \quad (2)$$

$$a' = K_2 \cdot u_i^{1/3} \quad (3)$$

Figs. 4-14, 4-15 の結果から, K_1 , K_2 は次のようになる。

$$K_1 = 1.43 \quad (2')$$

$$K_2 = 60 \quad (3')$$

3.2 脱硝試験

Fig. 4-16は充填塔の圧力損失 ΔP とガス空塔供給速度 u_G との関係を示したものである。本条件下では、ローディング点、フラディング点は認められなかった。

Fig. 4-17は NO_x の吸収速度 $N_A a'$ と塔入口、出口の NO_x の対数平均分圧 p_{Aim} との関係を示したものである。 $N_A a'$ は p_{Aim} に比例して増加している。 $FeSO_4$ と $edta$ 濃度比が一定の条件下で、 $N_A \cdot a' / p_{Aim}$ と吸収液濃度との関係を示したのがFig. 4-18である。 $N_A \cdot a' / p_{Aim}$ は液濃度のほぼ、1/2 乗に比例して増加している。Fig. 4-19は $N_A \cdot a'$ におよぼす u_G の影響の小さい範囲で $N_A \cdot a' / p_{Aim}$ と u_i との関係を示したものである。同図から $N_A \cdot a' / p_{Aim}$ は u_i の1/3 乗に比例して増加しており、気液接触面積 a' におよぼす u_i の影響が現われている。これらの傾向は気相、液相の両抵抗支配の迅速擬一次反応吸収⁴⁾と考えられる。この場合の NO_x の吸収速度 $N_A \cdot a'$ はEq. (4)となる。

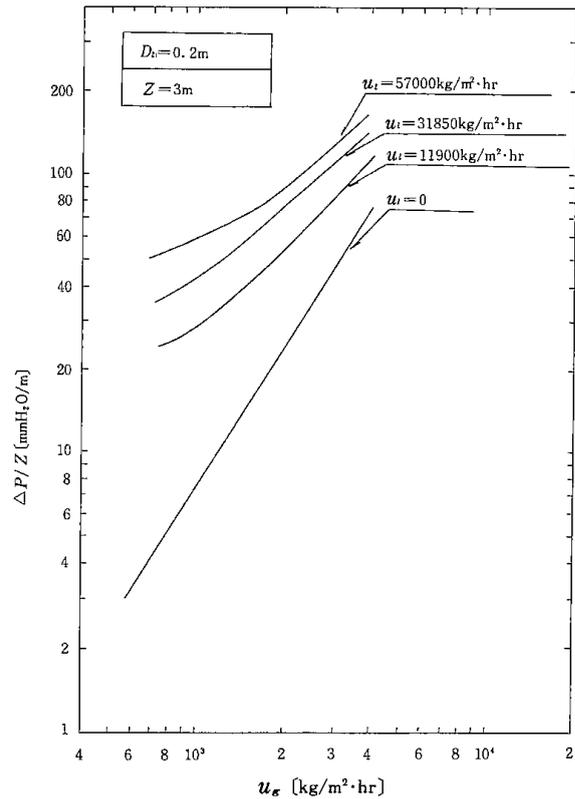


Fig. 4-16 Pressure drop of packed tower

$$N_A \cdot a' = \frac{p_{Aim} \cdot a'}{1/k_G + H/\sqrt{k_r} \cdot D_A \cdot C_B} \quad (4)$$

また、 $N_A \cdot a' / p_{Aim}$ はEq.(5)となる。

$$N_A \cdot a' / p_{Aim} = \frac{a'}{1/k_G + H/\sqrt{k_r} \cdot D_A \cdot C_B} \quad (5)$$

そこで、Eqs.(4), (5)にEqs.(2), (3)で得られた k_G , a' と k_r , D_A , H の値を代入して得られた $N_A \cdot a'$, $N_A \cdot a' / p_{Aim}$ の推定値をそれぞれ、Figs. 4-17, 4-18に実線で示した。推定値は実測値と傾向がほぼ一致している。

NO_x 除去率 η と、液流速とガス流速の比 u_i/u_G との関係を示したのがFig. 4-20である。 η は u_i/u_G の増加にともない高くなっている。 u_G が一定の場合、 η は u_i の増加と共に高くなっている。すなわち、 u_i の増加にともなう a' の増加の影響が現れている⁶⁾。また、 u_i が一定で u_G が増加すると η は減少する。この場合、気相容量係数 $k_G \cdot a'$ は大きくなるが、接触時間は減少するため、後者の影響が現われたためと考えられる。 u_i/u_G が30以上の場合、 η は大きくなり、ほぼ90%の一定に近づく。

迅速不可逆擬一次反応を伴う場合の充填塔高さ Z を求める理論式は、Porter⁹⁾により報告されている。 Z が一定の場合、 NO_x 除去率 η の推定式としてEq.(6)が得られる。

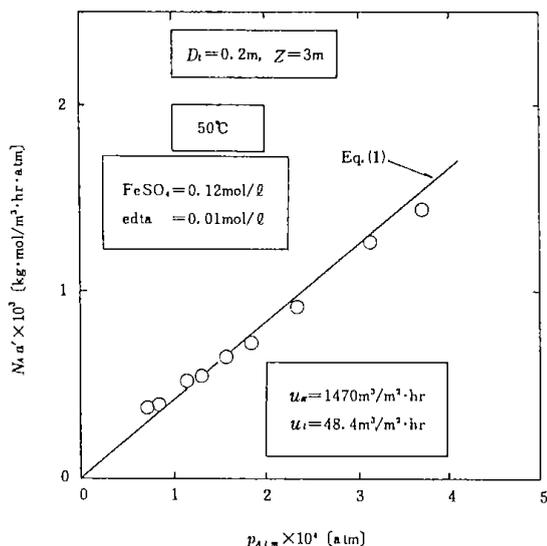


Fig. 4-17 Plot of $N_A \cdot a'$ vs. $p_{A1 \cdot m}$

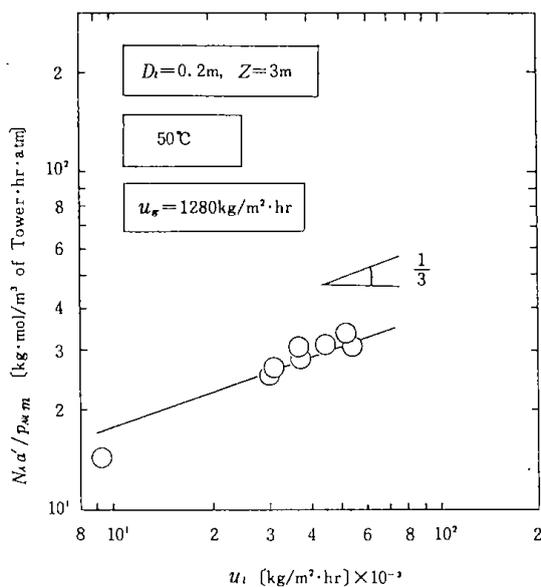


Fig. 4-19 Effect of u_l on $N_A \cdot a' / p_{A1 \cdot m}$

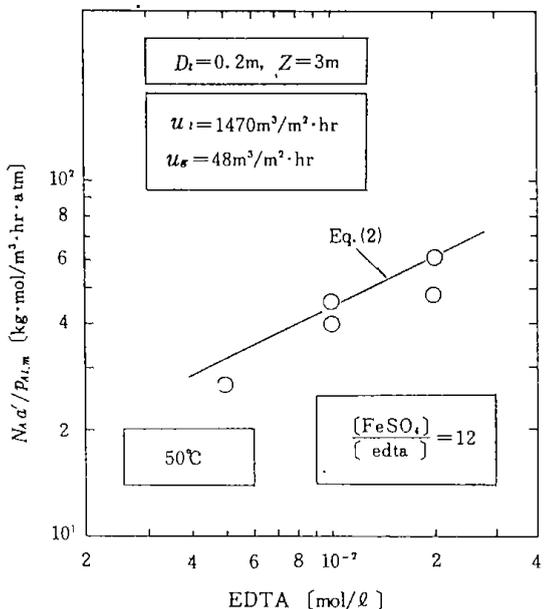


Fig. 4-18 Effect of the concentration of absorbing liquid on $N_A \cdot a'$

$$\eta = 100 \left\{ 1 - \exp \left\{ - \frac{k_c a' RT}{u_g} \left\{ Z - \frac{u_g H}{R \cdot T / k_r \cdot C_B \cdot D_A} \right. \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \frac{1}{e} \ln \frac{(e+1)(e-b)}{(e-1)(e+b)} \right\} \right\} \right\} \quad (6)$$

$$e = \sqrt{1 + q (p_{AO} / p_{Ai})} \quad (6)'$$

$$b = \sqrt{1 + q (p_{AO} / p_{Ai})} - q = \sqrt{C_{Bo} / C_{BL}} \quad (6)''$$

$$q = (u_g / R \cdot T \cdot u_l) (p_{Ai} / C_{Bi})$$

Eq.(6)に操作条件，装置条件，諸物性値を代入して，試行法で求めた η の推定値をFig. 4-20 に実線で示した。推定値は実測値より高い値を示しているが，両者の傾向は一致している。なお，NO_x中に占めるNOの割合は98%であった。またSO₂の除去率は共存するNO_x濃度に関係なく，98%程

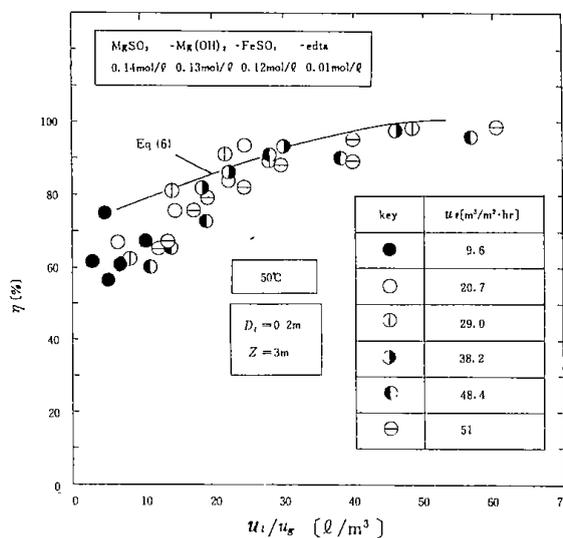


Fig. 4-20 Effect of u_l / u_g on η

度であった。NO_xの初期除去率が85%値まで低下したときの吸収時間， θ_{85} とガス中に共存するO₂濃度の関係をFig. 4-21に示した。同図から， θ_{85} はO₂濃度の1/2乗に逆比例し，基礎実験の結果と一致した。

Fig. 4-22は，FeSO₄とedtaの濃度比を一定とした条件下での θ_{85} とedta濃度の関係を示したものである。 θ_{85} は吸収液中のedtaが大きくなると， θ_{85} の増加割合は減少する傾向を示している。

田中ら¹⁰⁾はNa₂SO₃-Fe(II)-edta系吸収液によるNOの吸収においては，Fe(II)-edtaキレートに配位したNOがSO₃²⁻イオンと反応することにより，吸収液のNO吸収能は回復すると報告しているが，本吸収液中に含まれるMgSO₃は溶解度が小さいために液中に溶解するSO₃²⁻イオンの濃度は制

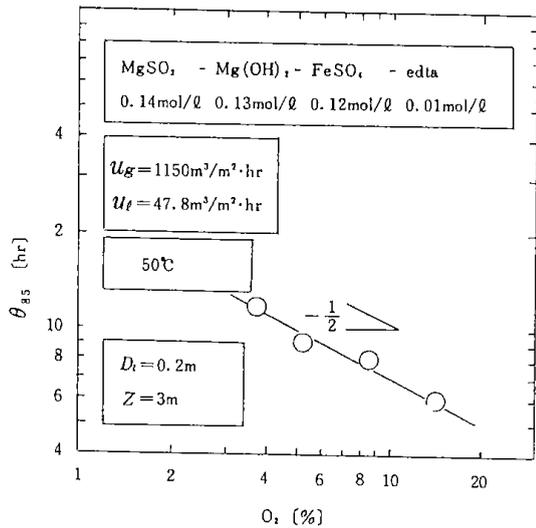


Fig. 4-21 Relation between θ_{85} and partial pressure of oxygen

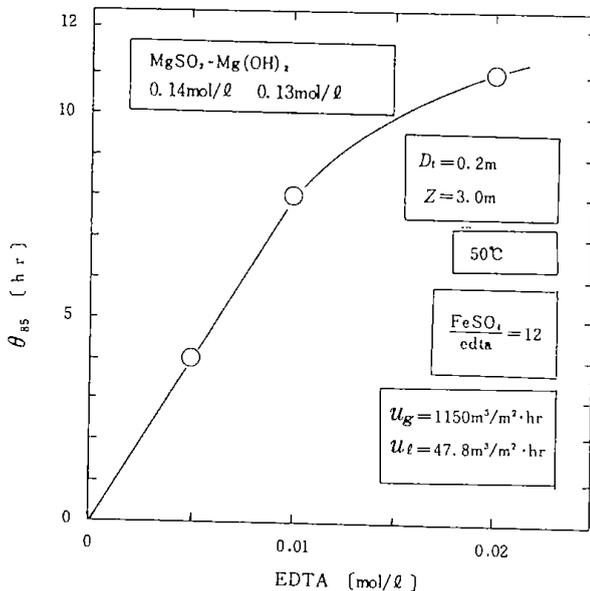


Fig. 4-22 Relation between θ_{85} and the concentration of absorbing liquid

限されることになる。また、吸収液中でのFe(II)のO₂による酸化速度は鉄の濃度に依存すると考えられる。

edta濃度が増すと吸収液中の鉄の溶解度ならびにMgSO₃の溶解度も大きくなるので、Fig. 4-22の結果は、吸収液中の第1鉄、MgSO₃の酸化が酸素によって促進されたため、現われたと考えられる。したがって、実用的な見地から吸収剤濃度を決定する場合、edta濃度をあまり高めない方が有利であると考えられる。

Fig. 4-23に θ_{85} と温度との関係を示した。 θ_{85} は温度の上昇と共に減少している。この原因としては、Fe(II)のO₂による酸化が温度の上昇にともない促進された結果によると考えられ、横型攪拌槽を用

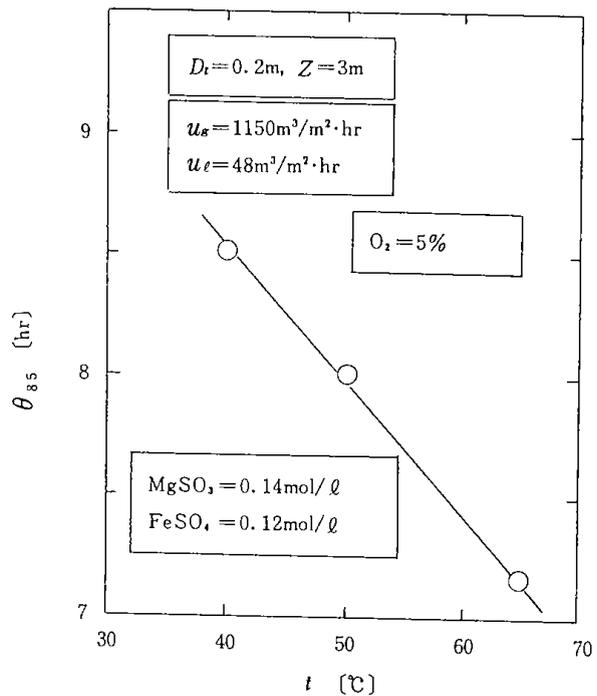


Fig. 4-23 Effect of temperature on θ_{85}

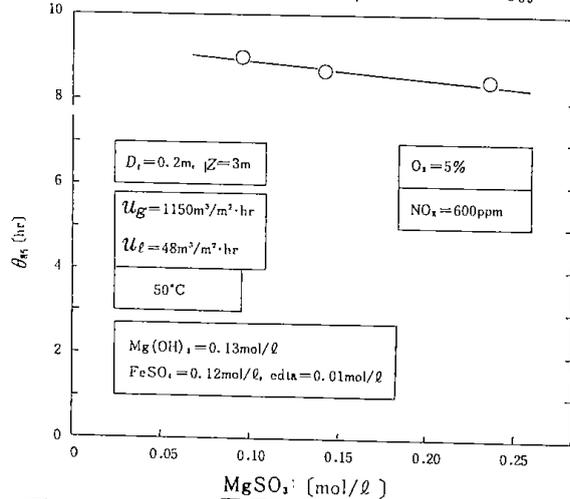


Fig. 4-24 Relation between θ_{85} and the concentration of MgSO₃ in the absorbing liquid

いた場合と異なる傾向を示した。 θ_{85} とMgSO₃濃度の関係をFig. 4-24に示した。 θ_{85} はMgSO₃添加濃度を高くすると減少する傾向を示している。この傾向は横型攪拌槽におけるそれとは異なった。充填塔では、第1章の結果と同様に、MgSO₃添加量に伴ってFe(II)の酸化が促進され、その結果、NO_x除去率が低下したものと考えられる。Fig. 4-25は亜硫酸塩としてMgSO₃とNa₂SO₃を用いた場合の、 η と吸収時間 θ との関係を表わしたものである。なお、これらの吸収液中の亜硫酸濃度を同一としている。亜硫酸塩が異なっても両者の関係はほぼ同様の傾向になることがわかった。

Fig. 4-26に η と θ との関係の一例を示した。ま

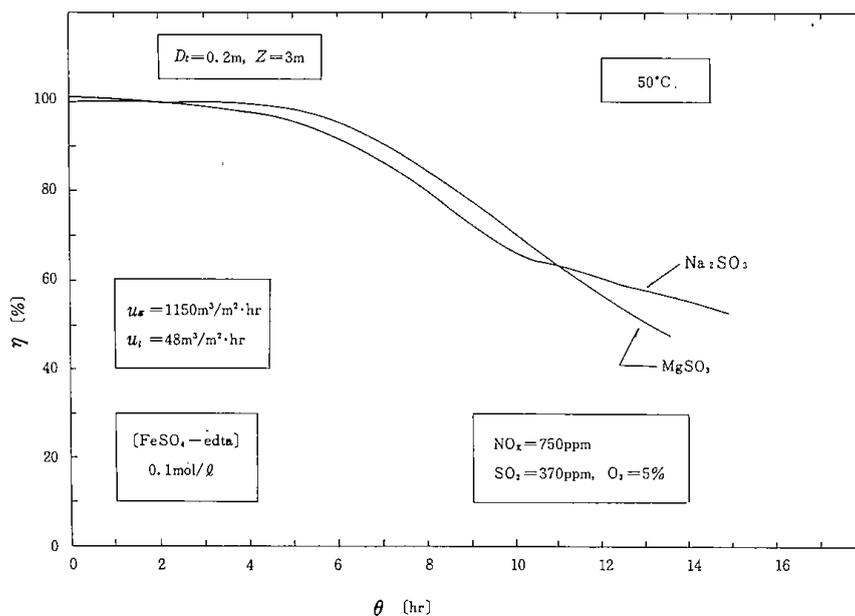


Fig. 4-25 Effect of the concentration of MgSO_3 in the liquid on η

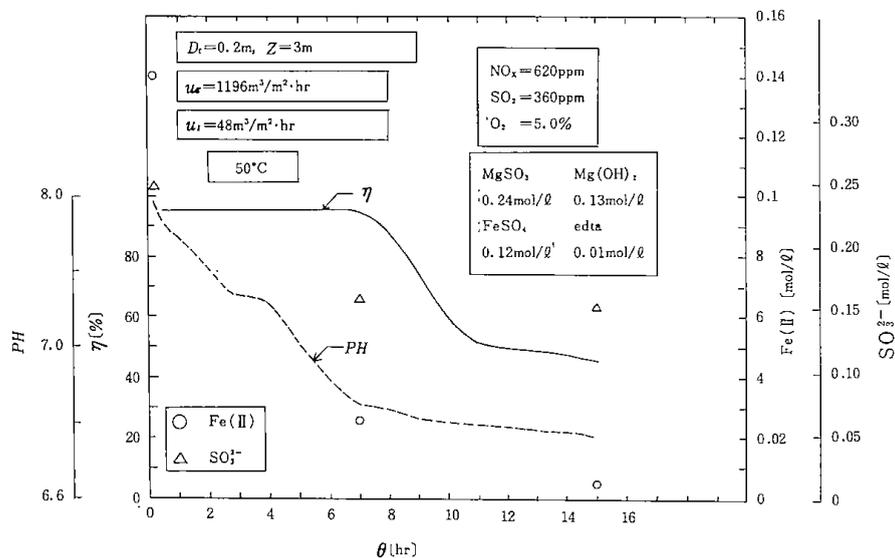


Fig. 4-26 Decreases in NO_x absorption efficiency, pH, the concentration of MgSO_3 and of Fe(II) with time in recycling operation of the liquid

た、同図中に吸収液循環槽内の pH, Fe(II) , SO_3^{2-} 濃度と時間の関係を示した。pHは実験開始とともに、 θ に対して、ほぼ、直線的に低下しているが、 η が減少し始めるとその変化は小さくなった。また、 Fe(II) 濃度は θ の経過とともに減少し、 η が50%に低下したときには、初期添加濃度の約1/3にまで低下している。これは、 Fe(II) の O_2 による酸化が急速に促進されることを示している。一方、 SO_3^{2-} 濃度はこの時点においても、初期濃度の4割程度しか消費されていないことがわかった。なお、本条件下では、懸濁液中の固体粒子による装置内閉塞は認められなかった。以上の結果から、充填塔を用いた場合の NO_x 除去率におよぼす吸収液濃

度、温度等の影響は、基礎実験の結果と比較的良好一致することがわかった。

結言

1) 気相物質移動係数と気液接触面積

気相物質移動係数と気液接触面積を、迅速擬一次反応を伴う吸収実験より求めた。気相物質移動係数と気液接触面積におよぼすガス流速、液流速の影響を検討し、気相物質移動係数の無次元式 Eq.(2)と気液接触面積の実験式 Eq.(3)を得た。

2) NO_x の吸収試験

充填塔を用いてMg化合物- FeSO_4 -edta 懸濁液による石炭ボイラー排ガス中の NO_x , SO_x の同時

除去試験を行った。その結果、

- 1) 排ガス中のSO₂の98%は除去された。また、NO_x除去率は液ガス比を大きくすることによって90%程度まで達成しうることがわかった。
- 2) 本条件下では、懸濁液中の固体粒子による装置内閉塞は認められなかった。

- 3) 吸収液の劣化によぼすO₂濃度の影響は基礎実験の結果とほぼ一致した。また、edtaの濃度を高くするとO₂による吸収液の劣化が促進された。したがって、吸収液中のedtaとFe濃度の決定に際しては、吸収速度と吸収液添加剤の有効利用の両面を考慮する必要がある。

4.4 ニッケルアンミン錯体によるNO-NO₂の吸収除去試験

井戸川 清・池田光二・福田隆至
藤枝重明(東北大薬)・長 哲郎(東北大薬)

緒言

鉄、ニッケル、コバルトなどの遷移金属イオンは亜硝酸を配位子とする錯体を形成するため、NO_x(=N₂O₃)とは高い反応性を示す。NO_xを吸収した吸収液は100°C程度で熱分解され、N₂となり、また、金属イオンは水酸化物として回収できるため、再生使用が容易である⁵⁾。また、反応ガス中にO₂が共存する場合にも吸収剤のNO_x除去能は影響を受けないなどの利点を持ち、興味深い吸収剤である。本報告では、ニッケルアンミン錯体によるNO、NO₂混合ガスの吸収除去試験を中間規模の横型攪拌槽と充填塔を用いて行ない、除去性能におよぼす操作条件の影響について検討した。

1. 試験装置および方法

除去装置には、槽径D_t=0.399mの横型攪拌槽、D_t=0.2mの充填塔(第4章第1節に示す。)を用いた。NOとNO₂の混合ガスの調製は、まず、純NOと

濃度3~4%のO₃をNO酸化器で合流させ、供給NO量の約半量をO₃により気相酸化してNO₂に転換した。この混合ガスをステンレス金網を充填したガス混合器に導入してブローヤからの空気と合流させ、十分混合して所定濃度の等モル近似ガスとした。なお、O₃の供給量は計算量の約2倍にした。ニッケルアンミン錯体[Ni(NH₃)₆]SO₄は攪拌機付タンクでNiSO₄水溶液に濃アンモニヤ液を加えて調製し、これをそのまま吸収液として用いた。

吸収装置に横型攪拌槽を用いた場合、実験は液回分、ガス流通式で行なった。操作はまず、所定量の吸収液をあらかじめ、ポンプで吸収装置に導入しておき、入口ガス濃度が一定になったことをNO_x計で確めたのち、実験を開始した。充填塔の場合、吸収液はリサイクルして使用した。充填塔の操作は第4章第3節に示した方法と同様である。吸収装置入口、出口のNO、NO₂の分析は日立堀場製赤外線吸収式のNO_x計を用い、ガスサンプル流

Table 4-7 Experimental conditions

Horizontal stirred vessel	
u_g	= 140-390 m ³ /m ² ·hr
n	= 0.83-5 rps
ϵ	= 0.4 [-]
t	= 25, 50 °C
NO _x	= 425-635 ppm
C_B	= 0.3-0.6 mol/l
Packed tower	
u_g	= 1080, 1800 m ³ /m ² ·hr
u_t	= 9.95-48 m ³ /m ² ·hr
t	= 25 °C
NO _x	= 310-535 ppm
C_B	= 0.3 mol/l

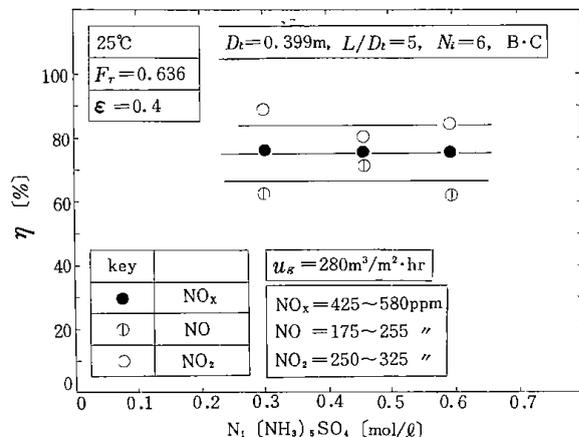


Fig. 4-27 Effect of the concentration of nickel ammine complex on NO_x absorption efficiency

路のコックを入口，出口に切替えて行った。実験条件を Table 4-7 に示した。なお，ニッケルアンミン錯体の合成に用いたNiSO₄と濃アンモニア水(濃度25%)は市販の工業用薬品である。

2. 実験結果

2.1 横型攪拌槽による除去試験

窒素酸化物除去率 η とニッケルアンミン錯体濃度との関係を Fig. 4-27 に示す。NO, NO₂, NO_x のそれぞれの除去率を同図中に示している。本条件下において， η は錯体濃度によらず，一定にな

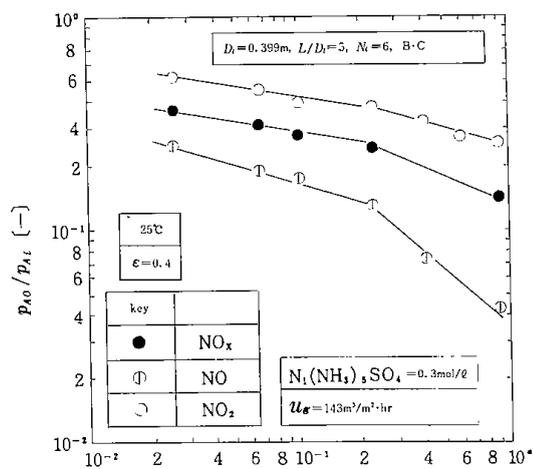


Fig. 4-28 Effect of Froude number on the ratio, p_{A0}/p_{A1}

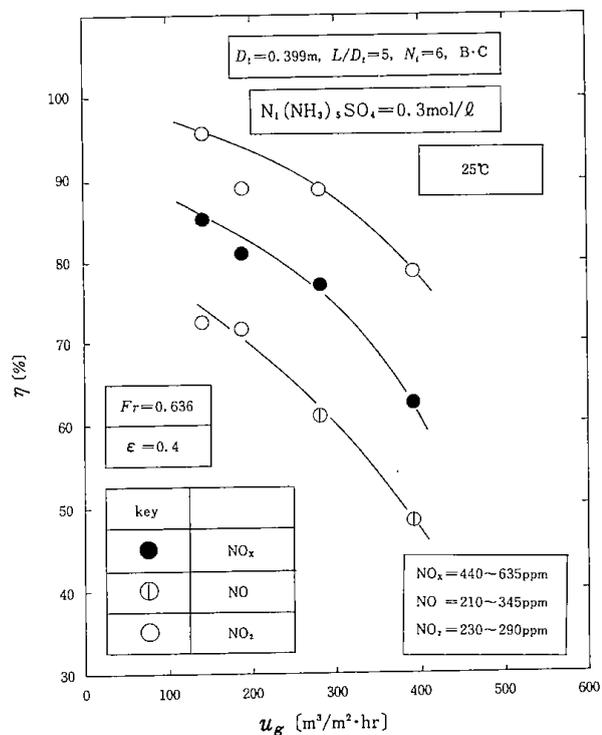


Fig. 4-29 Effect of gas flow rate on NO_x absorption efficiency

ることがわかった。なお，藤枝ら⁵⁾の小型気泡塔を用いた除去試験においても，錯体濃度が0.3mol/l以上の場合に同様な結果が報告されている。NO, NO₂およびNO_xの出口と入口の濃度比 p_{A0}/p_{A1} とフルード数 Fr との関係を Fig. 4-28 に示す。NO_x の高除去率をうるためには比較的高い Fr の条件で操作する必要があることがわかった。

η とガス空塔供給速度 u_g との関係を Fig. 4-29 に示す。同図から， η は u_g の増加とともに急激に減少しており， u_g の影響を強く受けることがわかる。同図の関係を η とガスの見掛け滞留時間 θ_g の関係

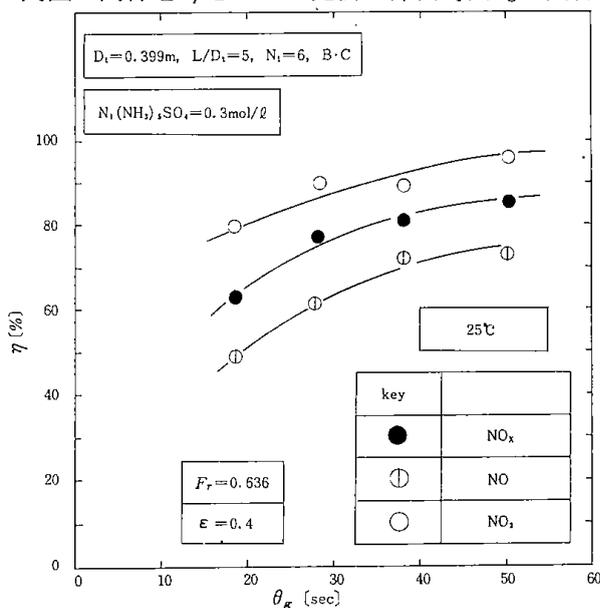


Fig. 4-30 Relation between NO_x absorption efficiency and mean residence time of gas

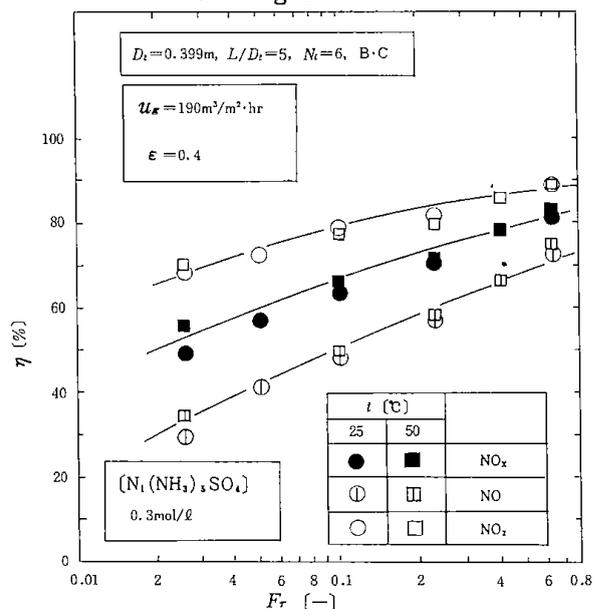


Fig. 4-31 Effect of temperature on the relation between NO_x absorption efficiency and Froude number

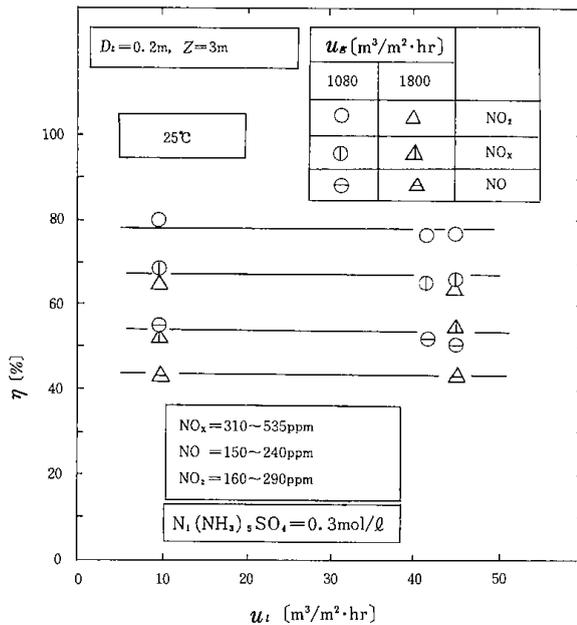


Fig. 4-32 Effect of u_g and u_l on NO_x absorption efficiency (packed tower)

として示したのが Fig. 4-30 である。 NO_x 除去率が 85% 以上になるためには、 θ_g が 40 秒以上必要である。Fig. 4-31 に温度をパラメータとして、 η と Fr との関係を示した。50°C の場合、液温度とガス温度が異なっており、正確な比較は困難であるが η におよぼす温度の影響は認められなかった。

2.2 充填塔による除去試験

NO_x 除去率 η と液空塔供給速度 u_l との関係を Fig. 4-32 に示した。 η は u_l によらず一定となっている。また、 u_l を一定とした場合、 NO_x 除去率は減少している。したがって、 NO_x の高除去率をうるためにはガスの滞留時間を大きくする必要がある。

亜硝酸の分解機構の研究^{11,12)}によれば、気液接触機構によってその分解の律速段階の異なることを明らかにしている。本試験における 2 つの装置は互に気液接触の機構は異なったものであるが、 N_2O_3 の除去率はあまり大きくならず、装置特性の影響の現われ方が小さい。藤枝らはボールフィルタ付きの小型気泡塔実験で、高い除去率が得られることを報告している。これらの間の相違は何によって生じたかは不明であるが、アンミン錯体による N_2O_3 の吸収除去操作には、ガスを微細化して液と接触させるような装置の選定が必要かと思われる。

結言

ニッケルアンミン錯体による NO_x の除去試験を、横型攪拌槽と充填塔を用いて行なった。その結果、つぎのことが明らかになった。

- 1) NO_x の高除去率をうるためには比較的高い回転数を必要とする。
- 2) NO_x 除去率におよぼすガス流速の影響は大きく、ガス滞留時間の影響を強く受けた。
- 3) NO_x 除去率におよぼす錯体の濃度、温度の影響は認められなかった。

Nomenclature

- a' = contact area of gas liquid per unit volume of vessel [m²/m³]
 C_B = concentration of reactant in liquid [kg-mol/m³]
 D_A = liquid-phase diffusivity of NO or CO₂ [m²/hr]
 D_G = gas phase diffusivity of NO or CO₂ [m²/hr]
 D_i = diameter of impeller [m]
 D_t = diameter of vessel [m]
 Fr = Froude number (= $n^2 D_i / g$) [-]
 H = Henry's law constant [atm·m³/kg-mol]
 k_G = gas-phase mass transfer coefficient [kg-mol/m²·hr·atm]
 $k_G a'$ = volumetric gas-phase mass transfer coefficient based on the vessel volume [kg-mol/m³·hr·atm]
 k_r = reaction rate constant [m³/kg-mol·hr]
 L = length of vessel [m]
 n = rotational speed of impeller [1/sec]
 $N_A a'$ = gas absorption rate [kg-mol/m³ of vessel·hr]
 p = partial pressure of gas component [atm]
 P = total pressure [atm]
 R = gas constant [atm·m³/°K·kg-mol]
 Re_G = Reynolds number (= $D_t u_g \rho_G / \mu_G$) [-]
 Sc_G = Schmidt number (= $\mu_G / \rho_G D_G$) [-]
 Sh_G = Sherwood number (= $k_G R T D_i / D_G$) [-]
 t = temperature [°C]
 T = temperature [°K]
 u_g = superficial velocity of gas based on empty vessel [kg/m²·hr] or [m³/m²·hr]
 u_l = superficial velocity of liquid based on empty vessel [kg/m²·hr] or [m³/m²·hr]

z	= height of packed tower	[m]
ϵ	= liquid holdup	[-]
ρ_c	= density of gas	[kg/m ³]
θ	= NO _x absorption time	[hr]
θ_{85}	= NO _x absorption time at which removal ratio is 85% of its initial value	[hr]
θ_g	= superficial residence time of gas	[sec]
η	= NO _x removal efficiency	[%]
	<Subscripts>	

Al. m = logarithm mean value

A_i = inlet

A_o = outlet

BM = mean partial pressure inert gas in gas-phase

Literature Cited

- 1) Ando, K., T. Fukuda, K. Sato and K. Endo: *Kagaku Kōgaku*, **38**, 540 (1974)
- 2) Fukuda, T., K. Idogawa, K. Sato, M. Miura, J. Fujieda and T. Osa: Preprint of Hokkaido Meeting of The Soc. of The Chem. Engrs., Japan, C9 (1979)
- 3) Fukuda, T., K. Idogawa, K. Ikeda, K. Ando and K. Endo: *ibid.*, B21 (1979)
- 4) Hikita, H: *Syoron Kagaku Kōgaku*, **II**, 176, Asakura Soten
- 5) Fujieda, J., K. Usui and T. Osa: Preprint of 37th Annual Meeting of The Soc. of The Chem., Japan, I, 314 (1978)
- 6) Onda, K and H. Takeuchi: *Chemical Engineering.*, **18**, 2, 165 (1973)
- 7) Leva, M: *A.I.Ch.E.J.*, **1**, 224 (1955)
- 8) Wales, K. E: *ibid.*, **12**, 1166 (1966)
- 9) Porter, K. E: *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **41**, 320 (1963)
- 10) Tanaka, T., M. Koizumi and Y. Isihara: *Denryoku-Chuo Kenkyusyo Houkokusyo.*, **No. 3**, 11 (1974)
- 11) Kobayasi, H., N. Takezawa, K. Hara, T. Niki, and K. Kitano: *Nippon Kagakukaiishi*, 383 (1976)
- 12) Komiyama, H. and H. Inoue: *J. Chem. Eng. Japan*, **11**, 25 (1978)

総 括

福田 隆 至

この研究では、 $\text{NO}_x \cdot \text{SO}_x$ の湿式除去剤として、亜硫酸マグネシウムに第1鉄と少量のedtaを添加した懸濁状吸収剤を見出した。そこで、吸収剤の特性と装置の特性をそれぞれ把握し、これらを結合した反応操作によって、実用化に向けての基礎的資料が得られるとの考え方に立って研究が進められた。以下に、これらの研究の概要をまとめる。

第1章では、 NO_x 除去用の有効な吸収剤を見出すために、アルカリ土類化合物に的を絞ってスクリーニング試験を行った。その中で、亜硫酸マグネシウムが NO_x 吸収の持続性の点で最もすぐれた効果を示した。しかし、吸収能力は十分と云えないので、 NO の除去に焦点を絞って種々検討した結果、 MgSO_3 に第1鉄と少量のedtaを加えたものが、 NO の除去率と吸収持続の点ですぐれた効果を示すことを見出した。この吸収液系では、当初、 NO 吸収の持続性に大きなバラツキが生じることから、その原因を追明したところ、吸収液の調製方法に問題があることをつきとめた。結局、 MgSO_3 の水和を促進させることが NO 吸収の持続性を高める秘訣であることを見出した。

NO の吸収反応の解析により、 NO と本吸収剤との反応は(1,1)次の2次反応であり、反応速度定数が極めて大きいことを明らかにした。また、速度定数におよぼす温度の影響は小さく、活性化エネルギーは負の値となることを明らかにした。

実用上の観点から、吸収液の、 NO 高除去率を持続する時間を定義し(NO の除去率が、その初期除去率の85%となるに要する時間、 θ_{85})、吸収液の NO 吸収能を明らかにした。 θ_{85} は、吸収液の成分濃度がある範囲内では、 MgSO_3 、 Fe(II) の初濃度の増加とともに増加した。また、 NO と共存するガスの影響としては O_2 の影響が最も大きかった。 O_2 が共存しない場合には、 θ_{85} は温度によってほとんど変わらないが、 O_2 が共存する場合には温度の上昇につれて θ_{85} は減少した。しかし、その減少の割合は小さかった。

第2章では、ガス吸収装置としての横型攪拌槽の性能を決定する物質移動係数、吸収装置内の気

液接触の状態、攪拌所要動力、ならびに液連続操作上重要な液排出機の特性を明らかにした。第1節では、気相吸収容量係数と、装置の規模を含む装置因子、操作諸因子との関係を明らかにし、相関式を得た。第2節では、液相物質移動係数および気液有効接触面積と、装置因子、操作因子との関係を明らかにした。これらの結果から、横型攪拌式の吸収装置は気液有効接触面積が非常に大きく、気液接触装置として十分有効であると判断された。第3節と第4節では、装置内の気液分布を明らかにした。その結果、気液間の接触は攪拌羽根近傍では極めて大きく、羽根から離れると急に小さくなることがわかった。これらの結果から、装置内部に設置する攪拌羽根の配置間隔に関する指針が得られた。第5節では、新たに開発した双軸式の横型攪拌吸収装置の装置特性を明らかにした。気液接触能は従来型の横型攪拌装置と同等であった。内部に邪魔板の設置が不要なことから、邪魔板設置が困難な場合に、従来型の装置にとってかわることができる。第6節では、懸濁液の攪拌動力を明らかにしている。反応液が懸濁液の場合には、その平均密度を用いることによって気液系の動力の推算式あるいは相関関係から求めることができることを明らかにした。第7節では、新規に開発した液排出機の特性を明らかにしている。実験結果より、本機は十分使用できることがわかった。

第3章では、本吸収剤と吸収装置の性能を明らかにし、問題点の摘出を行なうため、重油燃焼排ガスの実ガスをを用い、ベンチスケールでの試験を行った。その結果、攪拌羽根の低回転速度域において NO_x 、 SO_x 共に90%以上を除去できる見通しを得た。問題点としては、ガスの流れを改善する必要があること、また、吸収液については NO 吸収能がガス中の O_2 によって低下し、ピーカースケールでの結果にくらべて O_2 の影響が大きく現われたことなどである。これらのことから、パイロット規模の装置では装置内のガス流の改善をはかること、また、低回転速度域において懸濁粒子によるトラブルが生じないことから、低回転の攪拌

速度を選定する必要があることなどの結論を得た。

第4章では、これまで得られた結果を総合して、石炭ボイラー排ガス処理の、常用 $50\text{Nm}^3/\text{hr}$ のパイロット試験装置を設計した。 NO_x 、 SO_x 共に 500ppm またはそれ以上の濃度において、これらの同時除去試験を行った。

吸収装置についてはガス流の改善の結果、 NO_x 除去率は、ガスをピストン流と仮定して導びいた操作式からの推定値とほぼ一致した。したがって、装置規模を拡大した場合に対しても、本研究の結果から、 NO_x 除去の達成率を推定することが可能となった。 NO_x 、 SO_x ともに90%程度を除去するためには、フルード数は0.1以上に設定する必要がある。吸収液の NO_x 吸収能はベンチスケールの結果にくらべて2倍となった。排ガス中の O_2 濃度が5から6%程度では吸収液中の MgSO_3 が $0.2\text{mol}/\ell$ 以下では、吸収液の NO 吸収能力はかなり低下するが、これを越えた濃度になると NO 吸収能は急速に増加し始めた。また、この吸収能は温度が高くなると増加した。

第3節では充填塔を用いて、第2節と同様、 NO_x 、 SO_x 除去試験を行った。液ガス比を30程度にすると、 NO_x 、 SO_x ともに90%程度達成される。吸収液の NO_x 吸収能におよぼす MgSO_3 および温度の影響は横型攪拌装置における場合と異なり、 MgSO_3 の濃度が高く、温度が高いほど NO_x 吸収能は減少した。したがって、低濃度の MgSO_3 を用いた場合の MgSO_3 の利用効率は充填塔での結果の方が大きい。高濃度の場合には、むしろ、横型攪拌式吸収装置の方が大きくなる可能性がある。

第4節では、ニッケルアンミン錯体による等モル NO_x ($\text{NO}_2/\text{NO} \approx 1$)の除去試験結果について述べている。 NO_x の除去率は操作条件によってあまり大きく変化していない。しかも、 NO にくらべて NO_2 の除去率が高くなっている。本反応系の反応機構が不明であり、したがって、その律速段階についても推定できないため、 NO_x の低除去率の原因は反応側にあるのか、装置の側にあるのか断定できない。この点に関しては今後、さらに検討が必要である。

附 録

Fe(II)-Fe(III)-MgSO₃系溶液中の各成分の分析

池田光二・福田隆至

はじめに

鉄あるいは亜硫酸化合物のそれぞれ単独の定量法としては酸化還元反応に基づく方法があるが、Fe-edta-MgSO₃-Mg(OH)₂系からなる懸濁液中の第一鉄、亜硫酸塩の適当な定量法は見当らない。そこで、上記懸濁液中の鉄分析法として、JIS-M8213, M-8212の方法を準用した第一鉄分析の操作法、ならびに、酸分解法による鉄と共存する亜硫酸塩の簡易定量法について検討した。

1. 試 薬

鉄化合物として、硫酸第一鉄(FeSO₄·7H₂O)、塩化第一鉄(FeCl₂·H₂O)、塩化第二鉄(FeCl₃·

6H₂O)の特級試薬を用いた。亜硫酸マグネシウムには試薬一級程度の合成したもの(キシダ化学製, MgSO₃·6H₂O)を用いた。その他、第一鉄、全鉄の分析に必要な試薬は前記JIS法に定めたものを使用した。

2. 実験結果と考察

2.1 鉄分析におよぼす亜硫酸塩の影響

不溶性の第二鉄を含む液状試料中に、固体状のMgSO₃が含まれる場合、第二鉄の分析操作中に第二鉄の還元が生じやすく、第二鉄の分析値が変動する。そこで、第二鉄の簡便な分析条件を明らかにするため、分析操作の影響について検討した。

Table A-1 Effect of coexisting MgSO₃ on the determination of Fe(III) concentration

No.	[Fe(III)] ₀ (mol/l)	(Fe II) (mol/l)	[MgSO ₃] ₀ (mmol)	recovery MgSO ₃ (mmol)	ratio MgSO ₃ /[MgSO ₃] ₀	procedure
1	0.1033	0.0555	2.139	1.547	0.723	I
2	0.1033	0.0429	1.671	0.939	0.0562	II
3	0.1033	0.0721	1.353	1.023	0.756	III
4	0.1033	0.0	1.527			IV
5	0.1033	0.0	1.626			IV'
6	0.1033	0.0	2.102	2.110	1.003	V

I : (1) Fe(III) 25ml, (2) MgSO₃, (3) H₃PO₄(1+1) 30ml
 II : (1) MgSO₃, (2) Fe(III) 25ml, (3) H₂SO₄(1+1) 30ml
 III : (1) MgSO₃, (2) Fe(III) 25ml, (3) H₃PO₄(1+1) 30ml
 IV : (1) H₃PO₄(1+1) 30ml, (2) Fe(III) 25ml, (3) MgSO₃
 IV' : (1) H₃PO₄(1+1) 30ml, (2) Fe(III) 25ml, (3) MgSO₃
 V : (1) H₃PO₄(1+1) 30ml, (2) Fe(III) 25ml, (3) MgSO₃

結果をTable A-1に示す。試料の調整は次のようにして行った。Table-A-1中の操作Iは、まず、0.1mol/l程度のFeCl₃ 25mlを500ccの分解フラスコ(JIS-M8213)にとり、炭酸ガスを流しながら内部の空気を追い出し、次に、所定量のMgSO₃·6H₂Oの粉末を投入し、燐酸(1+1) 30mlを分液ロートより注入し、振とうして試料を溶解する。約10分間振とうの後、120℃の砂溶上で30分間、CO₂を通しながら加熱し、前記JIS法によって第一鉄または全鉄を分析する。なお、実験に

先立ち、500ccのガス吸収ビンに沃素溶液をとり、これを分解フラスコと結合しておく。酸によって分解し、発生した亜硫酸ガスはCO₂によって曝気され、吸収ビンに捕集される。これをチオ硫酸ソーダで滴定し、発生した亜硫酸ガスの量を求める。Table A-1中右欄のIからVは、試料調整操作の順序を表わしている。Table A-1より、IからIIIの操作法では、第二鉄が亜硫酸によって還元されている。また、IVからVの操作法では第二鉄の還元が生じていない。したがって、不溶性の第二

鉄を含む Fe-edta-MgSO₃-Mg(OH)₂ 系の NO_x 吸収液中の、鉄の分析を行う場合、まず、懸濁状の試料を強酸性にして MgSO₃ を分解し、発生した SO₂ を不活性ガスで追い出すことによって鉄の定

量が可能であることがわかった。

次に、第一鉄と第二鉄の混合溶液中の鉄分析におよぼす MgSO₃ の影響について検討した。その結果を Table A-2 に示す。Table A-2 より、第一

Table A-2 Effect of coexisting MgSO₃ and NH₂SO₃H on the determination of Fe(II) concentration

No.	Fe(II) (mol/l)	total Fe (mol/l)	[MgSO ₃] (mmol)	NH ₂ SO ₃ H (mmol)	procedure
1	0.0605	0.1242	0	0	IV
2	0.0603	0.1242	1.688	0	IV
3	0.0604	0.1242	1.654	0.944	IV
4	0.0600	0.1242	1.694	1.94	IV
5	0.0608	0.1242	0	0	IV
6	0.0608	0.1242	2.97	2.06	IV
7	0.0602	0.1242	5.15	2.47	IV
8	0.0608	0.1242	5.15	2.37	IV
9	0.0608	0.1242	10.30	2.26	IV
10	0.0605	0.1242	1.367	0	III

recovery of MgSO₃
1.369 mmol

initial concentration of total Fe=0.1242 mol/l, [Fe(II)]₀=0.0607 mol/l, [Fe(III)]₀=0.0631 mol/l

IV : (1) Fe 25ml, (2) H₃PO₄(1+1) 30ml, (3) MgSO₃

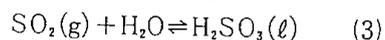
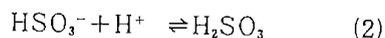
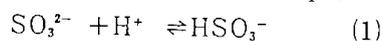
III : (1) MgSO₃, (2) Fe 25ml, (3) H₃PO₄(1+1) 30ml

鉄と第二鉄の濃度がほぼ等しい場合には、操作の手順によらず、鉄の分析に MgSO₃ が関与していないことがわかる。このことは第二鉄の亜硫酸による還元反応が可逆的に進行するために生じたものと思われる¹⁻²⁾

Fe-edta-MgSO₃ 系の懸濁液と NO との反応によって、イミドスルホン酸塩類が生成するが³⁾、この化合物は酸性条件で加熱することによって容易にスルファミン酸塩になる。Table A-2 にスルファミン酸を添加し、鉄分析への影響を示したが、その影響はほとんど認められなかった。

2.2 鉄と共存する亜硫酸塩の定量

亜硫酸塩は水溶液中で解離し、平衡関係は Eq. 1, (2) また、SO₂ の平行関係は Eq. (3) で与えられる。



平衡定数 $K_1 = [\text{HSO}_3^-]/[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]$, $K_{12} = [\text{H}_2\text{SO}_3]/[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]$, $K_{P12} = [\text{H}_2\text{SO}_3]/p_{\text{SO}_2}$ を文献⁴⁾ より求め、90°C に補外すれば、 $K_1 = 10^{5.7}$, $K_{12} = 10^{2.45}$, $K_{P12} = 10^{-0.6}$ となる。したがって、90°C における SO₂ の分圧 p_{SO_2} は Eq. (4) となる。

$$\log p_{\text{SO}_2} = 8.75 - 2\text{pH} + \log[\text{SO}_3^{2-}] \quad (4)$$

亜硫酸塩の酸分解によって生成した SO₂ ガスを不活性ガスによって曝気すれば、溶液と平衡とな

る SO₂ の分圧は極めて小さくすることができるので、Eq. (4) より、極めて低濃度の亜硫酸イオンも回収できることになる。Table A-1 の結果は、数ミリモル程度の亜硫酸の完全な回収が可能であることを示している。したがって、鉄と亜硫酸塩とが共存する懸濁液状の試料中の鉄および亜硫酸の定量は分析操作を工夫することによって可能であることがわかった。

まとめ

NO_x 吸収液中の鉄の分析に JIS-M8213, 8212 を適用する場合の分析操作法ならびに NO_x 吸収液中の亜硫酸塩の定量に酸分解法を試みた。その結果、第二鉄と亜硫酸塩の不溶分を含む懸濁液に対しては分析操作を工夫することによって定量が可能であることがわかった。

Literature cited

- 1) Karraker, D. G. : *J. Phys. Chem.*, **67**, 871 (1963).
- 2) Higginson, W. C. E. and J. W. Marshall: *J. Chem. Soc.*, 1957, 447
- 3) Hino, M., T. Fukuda, J. Nitta and Y. Hirama: Preprint of the Meeting of the Hokkaido Branch of the Chemical Society of Japan, Sapporo, February, 1979, 2Bll.
- 4) The Chemical Society, "Stability Constants," Metcalfe & Cooper Limited, London (1964).

Removal of Nitrogen oxides from Stationary Sources by Wet Scrubbing Technique

Synopsis

In this study, it has been intended to develop a new technique for simultaneous removal of NO_x and SO_x from flue gas of a stationary source. The study consists of 3 parts: 1) quest for NO_x absorbing reagent, 2) development of absorber, 3) pilot plant test. The aim of this investigation is allowed to have function of denitrification to the desulfurizing reagent which have been widely used in the established desulfurizing process. From a such point of view, quest for NO_x absorbing reagents were focused to alkaline earth compounds. Because those compounds are slightly soluble in water, the development of gas absorber was limited to the horizontal-stirred type one which is favorable on the slurry system. A coal fired boiler has been chosen as a stationary source, because Hokkaido is coal-producing district.

In the present investigation, it was found that the reagent of MgSO_3 - $\text{Fe}(\text{II})$ -edta system is most effective for absorption of dilute NO_x . In chapter 1, basic studies of reagents on NO_x absorption characteristics were carried out and in chapter 2, basic studies of absorber on equipment characteristics were carried out. In chapter 3, bench scale tests for simultaneous removal of NO_x and SO_x were carried out and in chapter 4, pilot tests were also carried out. The outline of these results are given as follows.

Chapter 1

Among the alkaline earth compounds, MgSO_3 is most effective for NO_x absorption. Maximum absorption efficiency of equimolar gas of NO and NO_2 , under the level from 500 to 600 ppm, was about 60%. Therefore, research on the reagents were focused on the absorption of NO , it was found that addition of small amount of edta and $\text{Fe}(\text{II})$ to MgSO_3 gave the great effects on the NO absorption. However, the absorption capacity was affected by the preparation method of reagent, that is, the sufficient hydration of MgSO_3 is desirable for the preparation.

Experiments were conducted on the absorption rate of NO into mixed slurry liquid of $\text{Fe}(\text{II})$ -edta- MgSO_3 system. The results were analyzed on the basis of the theory of gas absorption accompanied by a irreversible reaction. The reaction order is first with respect to NO , and is first with respect to $\text{Fe}(\text{II})$ -edta chelate. The activation energy of rate constant was negative.

Duration of high absorption efficiency of NO increased with the increases in the initial concentration of $\text{Fe}(\text{II})$ and MgSO_3 , but decreased with an increase in the concentration of edta. Furthermore, the duration of high absorption efficiency decreased with the increases of the concentration of NO and O_2 , but was not so much influenced by the concentrations of SO_2 and CO_2 . Empirical correlation on the duration was obtained.

Chapter 2

Volumetric gas-phase mass transfer coefficients $k_G a'$ were determined from the absorption experiments on NH_3 - H_2SO_4 and H_2S - NaOH systems, and from the desorption ones on HCN - NaCN system. A dimensionless factor j_D' which is a modified j_D factor is defined and is used to correlate the data. The empirical correlations were obtained.

The liquid-phase mass transfer coefficients and gas-liquid contact areas were determined by means of gas absorption experiments on CO_2 - NaOH system which includes a pseudo-first order reaction. Effects of the operational variables as well as of the vessel variables on the coefficient and on the area were clarified. Empirical correlations were obtained.

The gas and liquid distributions were measured in order to clarify the contact mechanism between gas and liquid in the agitation type gas absorber and, at the same time, to obtain informations for further improvement of gas-liquid contact. The ratio of gas volume to the vessel one in the lower

portion of the vessel, namely in the liquid pool, reaches its maximum at the vicinity of the impellers and is small at the point between impellers. From the results, informations for optimum impeller's location were obtained and the effectiveness of the baffle plates in the vessel was also confirmed.

The characteristics of newly developed absorber which has dual shafts were determined. The ability of gas-liquid contacting was same order compared with the single shaft type. Therefore, this type of absorber would be used in the case when fitting of baffle plate is difficult.

Power consumption required for agitation of slurry liquid were determined. It was found that power requirements would be estimated from the correlating equations for gas-liquid system, by putting the density of slurry liquid in stead of liquid in the equations.

The characteristics of newly developed liquid-discharger were determined. From the results, it was found that the discharger would be used for practical applications.

Chapter 3

Bench scale tests were performed in a disposal capacity of 10 m³/hr. Over 90% removal of NO_x and SO_x were attained regardless of the levels of those gases when Mg(OH)₂-MgSO₃-Fe(II)-edta was used as a reagent. Removal ratio of NO_x was affected more by O₂ level compared to the results in beaker tests. Informations for improvement of reagent and of absorber were obtained.

Chapter 4

On the basis of the experimental results so far including those of bench scale tests for simultaneous removal of NO_x and SO_x, a pilot plant was constructed and application tests were performed using the flue gas of a coal fired boiler. Ninety percent of NO_x and almost all SO_x were removed when NO_x and SO_x level ranged from 500 to 600 ppm. Fine carbon dust was deposited in the absorbing liquid, but did not affected the absorbability of NO_x and SO_x.

The performance of the equipment was compared with that of a packed column. Simulation for NO_x absorption efficiency were made. The result of the simulation well accounted for the real data.

Another removal tests for NO-NO₂ mixed gas by nickel ammine complex were carried out.

From the series of pilot tests, basic data necessary for practical use were obtained.

北海道工業開発試験所報告
第 21 号

昭和55年3月31日 印刷
昭和55年3月31日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0 1 5 1
印刷所 富士プリント株式会社
札幌市中央区南16条西9丁目
電話 011 (531) 4 7 1 1

REPORTS
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO

No. 21

REMOVAL OF NITROGEN OXIDES FROM STATIONARY SOURCES BY
WET SCRUBBING TECHNIQUE

Chapter

1 Studies on the NO_x and SO_x absorbing Reagents. 1

Chapter

2 Studies on the Characteristics of Absorber (Agitation-Type Gas Absorber). 19

Chapter

3 Simultaneous Removal of NO_x and SO_x in Bench Scale Apparatus. 61

Chapter

4 Simultaneous Removal of NO_x and SO_x from Flue Gas of Coal-fired Boiler in Pilot Plant
(Mg Compound-Fe(II)-edta System), and Removal Test of NO- NO_2 Mixture (Nickel
Ammine Complex System). 65

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-Jō 17 Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan