ガス吸収，「脱硫」に対する恩田モデルの活用

高橋　伸好*
下井　洋一**

恩田モデルはむしろ欧州など海外で，物質移動計算ソフトに組み込まれているが，わが国ではあまり活用されていない。

本誌８月号[1)]では有機排水除去に恩田モデルの液側容量係数 k_La の応用であるガス放散について説明を行った。本稿では k_La と対をなすガス側容量係数 k_Ga の恩田モデルを紹介し，液側，ガス側の両式を合わせ，特に脱硫（SO_2 吸収）に着目して HTU_{OG}（HOG と略する），充填高の計算を行う。恩田モデルの中で物性値は文献値などから求められるが，充填塔固有の値，a_tD_p は実験で求めるしか方法がない。樹脂性規則充填物「ミラックス」（**図１**）では k_La については酸素放散実験，（O_2-N_2-H_2O 系）また k_Ga については亜硫酸ガスの吸収実験（SO_2-空気-$NaOH_{aqsol}$ 系）を行っているため，a_tD_p について液側，ガス側からそれぞれ求めることができる。したがって液側支配，ガス側支配あるいは中間支配の系の HTU を恩田モデルから計算できる。さらに反応係数 β を付加すれば化学吸収の HTU を計算で求めることができる。

なお，樹脂性規則充填物はこれまで主にクーリングタワーに用いられてきたが，ミラックスは座屈強度があること（25℃，水-空気系で 5～10 t/m^2），材質の選択肢が豊富であること，（PVDF 材や耐熱 PP など）また表面更新の起こりやすい表面構造であることなど，従来品と異なって，吸収/放散/蒸留向けに開発された新しい樹脂性規則充填物である。

1. 基　本　式

1-1. 一般式

$$H_{OG}=\frac{G_M}{K_Ga\cdot\pi} \qquad (1)$$

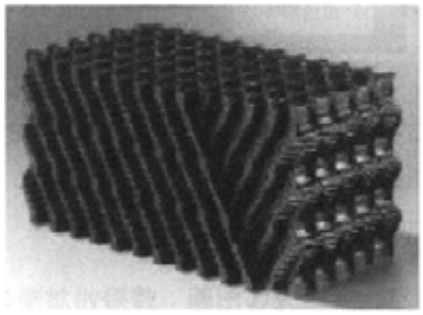


図１　ミラックス 327

$$\frac{1}{K_Ga\cdot\pi}=\frac{1}{k_Ga\cdot\pi}+\frac{m}{\beta\cdot k_La\cdot\rho_{ML}} \qquad (2)$$

$$\lambda=\frac{m\cdot G_M}{L_M} \qquad (3)$$

$$H_{OG}=H_G+\lambda\cdot H_L \qquad (4)$$

$$m=\frac{H}{\pi} \qquad (5)$$

$$y^*=m\cdot x \qquad (6)$$

$$N_{OG}=\frac{(y_1-y_2)}{\dfrac{\{(y_1-y_1^*)-(y_2-y_2^*)\}}{\ln\left(\dfrac{y_1-y_1^*}{y_2-y_2^*}\right)}}=\frac{(y_1-y_2)}{\Delta y_{lm}} \qquad (7)$$

$$Z=H_{OG}\cdot N_{OG} \qquad (8)$$

ただし，

H_{OG}，HOG：ガス側基準総括移動単位高さ（Height of a Transfer Unit : Overall Gas）〔m〕

N_{OG}，NOG：ガス側基準総括移動単位数（Number of a Transfer Unit : Overall Gas）〔m〕

H_G，HG：ガス境膜基準括移動単位高さ〔m〕

H_L，HL：液境膜基準括移動単位高さ〔m〕

G_M：ガスモル質量速度〔kmol/m^2/hr〕

L_M：液モル質量速度〔kmol/m^2/hr〕

K_Ga：ガス側基準総括容量係数〔kmol/m^3/hr/atm〕

k_Ga：ガス境膜基準容量係数

* Nobuyoshi TAKAHASHI：第一エンジニアリング(株)技術部（Tel. 03-3288-1951）
E-mail : nobuyoshi.takahashi@djkeng.com
** Yoichi SHIMOI：同上
E-mail : shimoi@crux.ocn.ne.jp

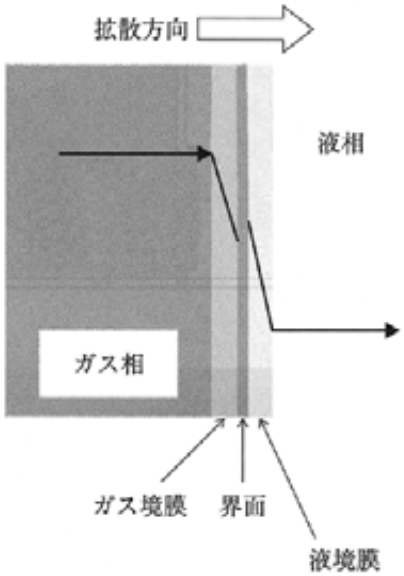


図2　二重境膜説

〔kmol/m³/hr/atm〕

k_La：液境膜基準容量係数〔kmol/m³/hr/(kmol/m³)〕=〔1/hr〕

β：反応係数〔−〕

π：全圧〔atm〕

ρ_{ML}：液モル密度〔kmol/m³〕

H：ヘンリー定数〔atm/molfr〕

y：ガス濃度〔molfr〕

y^*：ガス平衡濃度〔molfr〕

1：塔頂

2：塔底

1-2. 恩田モデル[2] (Onda model)

恩田モデルとは(9)式(k_L)，(10)式(k_G)，(11)式(a)をワンセットとする式群の総称である。充填物の表面積には幾何学的表面積(a_t)，有効面積(a)，濡れ面積(a_W)の3種類がある。恩田モデルでは濡れ面積を求める。

容量係数(k_Ga，k_La)のaは有効面積であるが，恩田モデルでは$a=a_W$とみなして(k_Ga_W，k_La_W)容量係数とする。

一方a_tD_pは幾何学的表面積(a_t)と充填物相当径(D_p)の積であるが，実際には実験値と恩田モデルを調整するための補正係数の働きも兼ねており「必ずしも$a=a_W$ではない」ことなどのしわ寄せをa_tD_pで補なっている。したがって本来同一であるべき，吸収実験から求められたa_tD_pと放散吸実験から求められたa_tD_pとは一致しないが，それでも支障はない。

ちなみにミラックス327のガス側から求めたa_tD_pは3.4，液側から求めたa_tD_pは5.8であった（ミラックス327のa_tは125 m²/m³であるからからD_pは27 mm〜46 mmと逆算され，ラシヒリングの1 in（25 mm）(a_t=180 m²/m³)〜2 in（50 mm）(a_t=90 m²/m³）相当となる)。

(1) 濡れ面積(a_W)の計算式

$$\frac{a_w}{a_t}=1-\exp\left(-1.45\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)^{0.75}\cdot\left(\frac{L}{a_t\mu_L}\right)^{0.1}\cdot\left(\frac{L^2a_t}{\rho_L{}^2g}\right)^{-0.05}\cdot\left(\frac{L^2}{\rho_L\sigma\mu_L}\right)^{0.2}\right)$$

$$=1-\exp\left(-1.45\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)^{0.75}\cdot(Re_L)0.1\times(Fr)^{-0.05}\cdot(We)^{0.2}\right) \quad (9)$$

(2) 液側物質移動係数(k_L)計算式

$$k_L\left(\frac{\rho_L}{\mu_Lg}\right)^{1/3}=0.0051\left(\frac{L}{a_w\mu_L}\right)^{2/3}\cdot\left(\frac{\mu_L}{\rho_LD_L}\right)^{-1/2}\cdot(a_tD_p)^{0.4} \quad (10)$$

(3) ガス側物質移動係数(k_G)の計算式

$$k_G\left(\frac{RT}{a_tD_G}\right)=5.23\left(\frac{G}{a_t\mu_G}\right)^{0.7}\cdot\left(\frac{\mu_G}{\rho_GD_G}\right)^{1/3}\cdot(a_tD_p)^{-2.0} \quad (11)$$

ただし，

a_w：充填物の濡れ面積〔m²/m³〕

a_t：充填物の幾何学的面積〔m²/m³〕

σ_c：充填物材質の臨界表面張力〔kg/hr²〕

σ：液体の表面張力〔kg/hr²〕

L：液量〔kg/m²/hr〕

G：ガス量〔kg/m²/hr〕

μ_L：液粘度〔kg/m/hr〕

μ_G：ガス粘度〔kg/m/hr〕

ρ_L：液密度〔kg/m³〕

ρ_G：ガス密度〔kg/m³〕

g：重力加速度〔m/hr²〕

D_L：液側拡散係数〔m²/hr〕

D_G：ガス拡散係数〔m²/hr〕

D_P：充填物の相当直径〔m〕

k_L：液側物質移動係数〔m/hr〕

k_G：ガス側物質移動係数〔kmol/m²/hr/atm〕

(4) (2)式，抵抗の和の式の補足

$$\frac{1}{K_Ga\cdot\pi}=\frac{1}{k_Ga\cdot\pi}+\frac{m}{\beta\cdot k_La\cdot\rho_{ML}} \quad (2)$$

(2)式は抵抗の和の式であり，電気抵抗や伝熱にアナロジーを見ることができる（**図2**：二重境膜説参照)。

$$\frac{1}{U}=\frac{1}{h_1}+\frac{1}{h_2}+\frac{1}{h_3}+\cdots$$

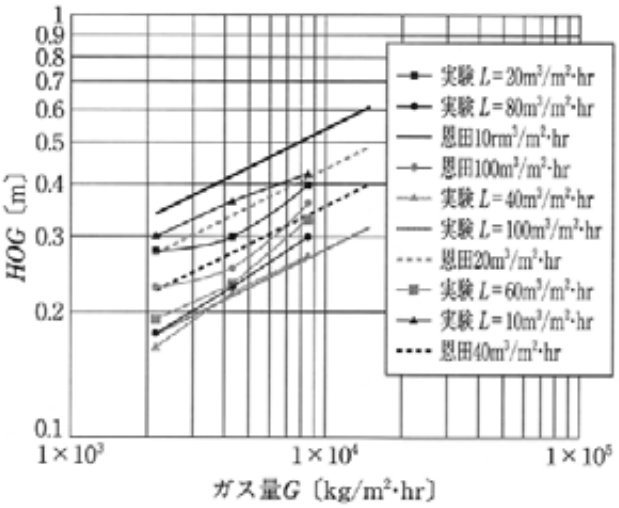


図 3　ミラックス 327 の SO_2 吸収実験データと恩田モデル（$a_tD_p=3.4$）

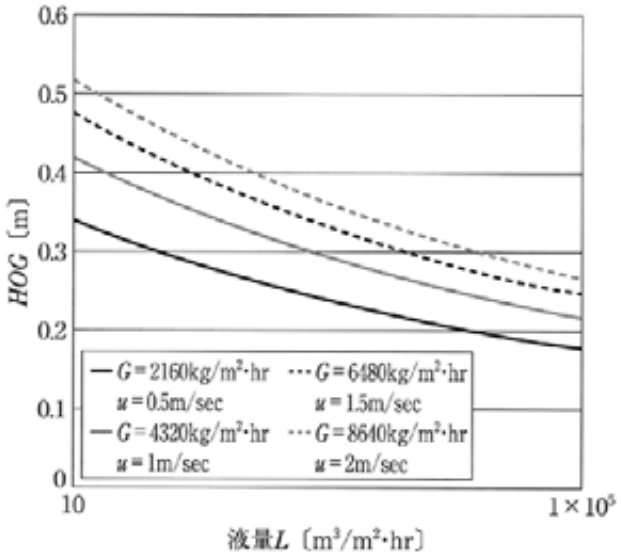


図 4　ミラックス 327 の SO_2 吸収（恩田モデル）

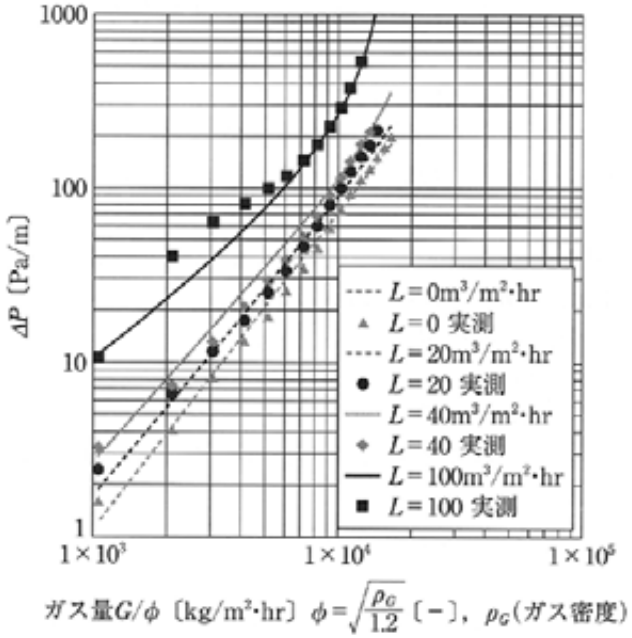


図 5　ミラックス 327 の圧力損失

ただし，伝熱のアナロジーから類推して「液側抵抗が大きいことは液境膜が厚いことだ」などと誤解を生じやすいが，物質移動の抵抗を決定するのは境膜の厚みではなく，m 値（ヘンリー定数）の大きさであり，溶解しにくいガスでは液側抵抗が大きくなり，液側支配となる。また SO_2 の苛性ソーダによる吸収などは瞬時反応であり，β が無限大となり，(2)式より抵抗はガス側のみとなる。SO_2 の水酸化マグネシウムによる吸収は瞬時反応ではないため，ガス側にも液側にも両側に抵抗が存在する。本稿で β を用いた各脱硫方式を例題形式で比較検討する。

1-3. ガス側拡散係数：藤田の式[3)]

$$D_G=\frac{0.00070T^{1.833}}{\left[\left(\frac{T_C}{P_C}\right)_1^{1/3}+\left(\frac{T_C}{P_C}\right)_2^{1/3}\right]^3}\sqrt{\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}} \qquad (12)$$

ただし，

D_G：ガス側拡散係数〔cm^2/sec〕

T：温度〔°K〕

T_C：臨界温度〔°K〕

P_C：臨界圧〔atm〕

M：分子量

1，2：拡散物質と媒体ガス

2. ミラックス 327 の SO_2 吸収実験と恩田モデル

ミラックス 327 は苛性ソーダ水溶液による亜硫酸ガスの吸収実験が行われており，脱硫の基礎データとしてもそのまま応用できる。本稿ではミラックス 327 に関して，恩田モデルを用いて実験データの再現を行う。物性の中でもガス側拡散係数はデータが入手困難であるから，藤田の式で拡散係数を求め，次に充填物固有値である a_tD_p を求める。

2-1. SO_2 の空気中におけるガス拡散係数

藤田の式，(13)式を用いて，拡散係数を求める。

$T=273.2+25=298.2$ K

$M_{SO2}=64.1$　　$M_{AIR}=29$

$(T_C)_{SO2}=430.4$ K　　$(T_C)_{AIR}=132.5$ K

$(P_C)_{SO2}=77.7$ atm　　$(P_C)_{AIR}=37.2$ atm

$D_G=0.150\ cm^2/sec$

2-2. 実験データの恩田モデルによる再現

SO_2 吸収実験から a_tD_p を求め，ガス側恩田モデルを用いて SO_2 の HOG を再現する。（図 3，図 4）

a_tD_p 値はある幅の中で設定されるものであるが，$a_tD_p=3.4$ とすると液量の少ない範囲では HTU は実験値よりも大きく出るが，安全サイドである（なお液側恩田モデルや水の物性である粘度，表面張力については本誌8月号[1]を参照されたい）。

3. 圧力損失データ

ミラックス327の圧力損失データを**図5**に示す。

4. 応用問題

恩田モデルとミラックス327を用いて，脱硫の3ケースと NH_3 の物理吸収の HTU を計算する。

1）例題1（NaOHによる吸収）（$\beta=\infty$）
2）例題2（Mg(OH)2による吸収）（$\beta=6$）
3）例題3（物理吸収）（$\beta=1$）
4）例題4　アンモニア物理吸収（$\beta=1$）

4-1. ヘンリー定数

SO_2-H_2O 系のヘンリー定数のグラフを**図6**に示す。

4-2. NaOHによる SO_2 吸収（$\beta=\infty$）

〔例題1〕

$L=20\ m^3/m^2\cdot hr$，ガス速度 $u=2\ m/sec$ で脱硫率99%の充填高を計算する。$P_G=1.2\ kg/m^3$，$G=8{,}640\ kg/m^2\cdot hr$。

図3から $HTU=0.42\ m$

（2）式に $\beta=\infty$ を代入すると，液側抵抗＝0%，ガス側抵抗＝100%であることがわかる。

（7）式において分圧ゼロ（$y_1^*=0$，$y_2^*=0$）であり，次のように簡略化される。

$$NOG=\ln(y_1/y_2)=\ln(100/1)=4.6$$

$$Z=HOG\cdot NOG=0.42\times4.6=2\ m$$

なお別データから

$$\Delta P=7\ mmH_2O/m$$

$$\Sigma\Delta P=14\ mmH_2O\ (137Pa)$$

4-3. $Mg(OH)_2$ による SO_2 吸収（$\beta=6$）

水酸化マグネシウムは SO_2 と反応し，さらに酸化されて硫酸マグネシウムになる。$MgSO_4$ は水への溶解度が大きく，カルシウムによる脱硫が石膏（$CaSO_4$）になるのと比べて，副産物が出ないという利点がある。瞬時反応ではないため，苛性ソーダが瞬時反応（$\beta=\infty$）と比較すると HTU 値が大きくなる。

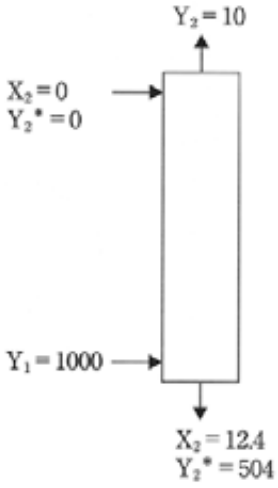
〔例題2〕

$Mg(OH)_2$-SO_2 系の $\beta=6$ として，$L=40m^3/m^2\cdot hr$，ガス速度 $u=2m/sec$，温度＝25℃，圧力＝1 atmの条件で脱硫率99%の充填高を計算する。

図6からヘンリー定数，$H=40\ atm/molfr$

（9），（10）および（11）式に諸数値を入れ，別途コンピュータプログラムを実行して $HTU=1.07\ m$ を得る。抵抗の内訳は，液側抵抗＝68%，ガス側抵抗＝32%である（参考：苛性ソーダを用いた場合，液側抵抗はゼロとなるので，$HTU=1.07\times0.32=0.34\ m$ となる）。

$$Z=1.07\times4.6=5\ m$$



4-4. 水による SO_2 吸収（物理吸収）（$\beta=1$）

〔例題3〕

（3）式から近似的に最小必要水量を求めて，その2倍の水量で SO_2 を物理吸収した場合の HTU と NTU を求め，入口 SO_2 の1,000 ppmの空気を99%脱硫した場合の充填高を計算する（水による脱硫は実際には存在しないが，練習問題としては意義がある）。

図6からヘンリー定数，$H=40\ atm/molfr$，圧力＝1 atm，$m=40/1=40\ molfr$。

近似的に最小水量は（3）式から，

$$\lambda=\frac{m\cdot G_M}{L_M}=1 \qquad (3)$$

近似的に最小水量はモル比でガス量の40倍必要である。

したがって最小水量の2倍，ガスの80倍の水量で設計する。

$G=2160\ kg/m^2\cdot hr$〔$u=0.5\ m/sec$，$74.48\ kgmol/m^2\cdot hr$〕$L=107m^3/m^2\cdot hr$（$5944\ kgmol/m^2\cdot hr$）

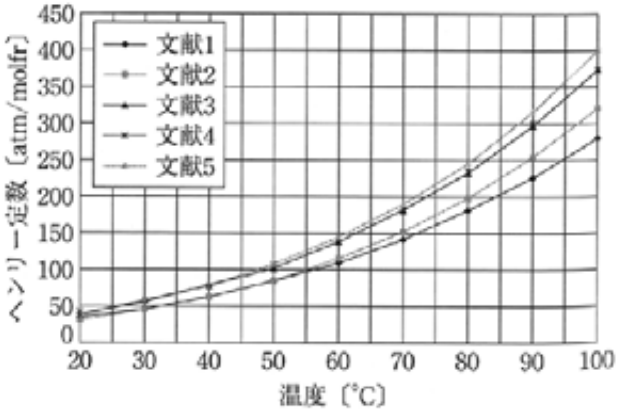


図6　SO_2-水系のヘンリー定数

物理吸収であるから(2)式の$\beta=1$となり，別途コンピュータプログラムより，$HTU=0.698$ m（液側抵抗＝70%）となる。

NOGは(7)の式から計算する。

$$N_{OG}=\frac{(y_1-y_2)}{\dfrac{\{(y_1-y_1^*)-(y_2-y_2^*)\}}{\ln\left(\dfrac{y_1-y_1^*}{y_2-y_2^*}\right)}}=\frac{(y_1-y_2)}{\Delta y_{lm}} \qquad (7)$$

$y_1=1000$ ppm，$y_2=10$ ppm

$74.48\times(1000-10)=5944\,x_1$

$x_1=74.48\times(1000-10)/5944=12.4$ ppm

$y_1^*=12.4\times40=496$ ppm

$\Delta y_1=1000-496=504$ ppm

$\Delta y_2=10-0=10$ ppm

$\Delta y_{lm}=(504-10)/\ln(504/10)=126$

$NOG=(1000-10)/126=7.85$

$Z=0.698\times7.85=5.5$ m

4-5. 水によるアンモニア吸収（物理吸収）（$\beta=1$）

NH_3-Air-H_2O系は工業界ではあまり使われないが，Fellingerのラシヒリングの実験以来，充填物同志の性能比較に古くから使われており，その点で意義がある。

〔例題4〕

$L=20\,m^3/m^2\cdot hr$，ガス速度$u=2$ m/sec（8,640 kg/m^2·hr），圧力＝1 atm，温度＝25℃でアンモニア除去率99%の充填高を計算する。

NH_3の液側，ガス側の拡散係数を入手して，別途コンピュータプログラムにて計算すると，$HTU=0.42$ mである（液側抵抗38%，ガス側抵抗62%でガス側支配と見てよい。0.42 mはSO_2-NaOH系のHTUと同じ数値であるが，SO_2の方がNH_3よりも分子が重たく（拡散係数D_Gが小さく），液側抵抗がないため，たまたま相殺して同じ数値になったものである)。近似的に簡易式を使うと，

$NOG=4.6$，$Z=0.42\times4.6=1.93$ m

$\Delta P=7$ mmH_2O/m(68.6 Pa/m)

である。

ほぼ同一の表面積を持つ不規則充填物と比較するとミラックス327の塔高は高くなるが，塔径は小さくなり，充填体積として50～70%になる。

5. おわりに

本稿では主に脱硫について説明した。苛性ソーダはランニングコストが高く，また石灰は安価だが，発生した石膏副産物の処理に困る。水酸化マグネシウムによる脱硫は副生する硫酸マグの溶解度が高いため副産物が排出されない利点などにより普及し始めた新しい脱硫法である（炭酸マグネシウム（マグネサイト）を低温で焼成すると反応性の高い酸化マグネシウムを得るが，この軽焼マグの登場で従来からの海水・水酸化マグも安価になり，マグネシウムは脱硫剤としては使いやすくなってきている)。

書き終わってみて改めて恩田モデルと反応係数βの意義を感じた。

ガス吸収における物質移動はかつてわが国の得意とする単位操作であった。本稿で紹介した恩田モデル，藤田の式（ガス側拡散係数）以外にも，反応係数，βの中で八田ナンバーは世界的に知られているが，理論が中心で中々実用化されるには至っていない。今後，本稿で述べたように具体的なβ値を用いた反応吸収解析の普及が望まれる。

参考文献

1) 高橋，下井：化学装置，9月号（2007年）
2) Kakusaburou Onda, Hiroshi Takeuchi, Yoshio Okumoto Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 1 No. 1, (1968)
3) 藤田：化学機械，Vol. 15，234（1951）亜硫酸ガス（SO_2）ヘンリー定数：参考文献

1) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition, D.R. Lide and H.P.R. Frederikse, ed (s)., CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, (1995).
2) Dean, J.A., Lange' s Handbook of Chemistry, McGraw-Hill, Inc., (1992)
3) Pandis, S.N.; Seinfeld, J.H., Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous-phase atmospheric chemistry, J. Geophys. Res., 94D, 1105-1126, (1989).
4) Jacob, D.J., Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate, J. Geophys. Res., (1986)
5) Chameides, W.L., The photochemistry of a remote marine stratiform cloud, J. Geophys. Res., (1984)