充填塔を用いた有機排水処理 —ミラックス—

高橋　伸好*，下井　洋一**

水質汚濁防止法に基づいた有機塩素化合物および有機化合物の除去が望まれている。第一エンジニアリング(株)では放散に適した低圧損の樹脂性規則充填物“ミラックス”を開発上市している。

本稿では化学工学的な手法に基づき，スチームまたは空気を用いた場合，温度により“ミラックス327”（図1）の充填高がどのように変化するのか，ベンゼンを例にとって具体的な計算を行う。

まず温度の関数として恩田の式から *HTU* (Height per Transfer Unit；移動単位相当高さ）を求め，次いで温度の関数としてヘンリー定数を引用して *NTU* を求めて充填高を計算する。

1. ミラックスについて

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り，次の点で従来の樹脂性規則充填物と異なっている。

① 長期にわたる座屈強度は25℃，水-空気系で5～10 t/m^2（図2）である。

② したがって放散処理の場合液負荷を100 m^3/(m^2·hr) と大きく取れる。

③ 材質が豊富に選択でき，とくにPVDF材質を手軽に使用できるようになった。また特別なコンパウンドを配合した耐熱PPが高温系に利用ができ，SUS充填物に比較して安価になった。

④ 表面更新の起こりやすい表面構造となっている（図3）。クーリングタワーのようなガス側支配の系では液側の乱流は性能にあまり影響しないが，ミラックス（とくにFKP327）では表面の液を乱流させ，放散のような液側支配の系の物質移動性能を大きく改良した（大きな K_{La}，小さな HTU_{OL} を達成）。従来の樹脂性規則充填物との比較に関しては6項に詳述する。

2. ミラックス327ベンゼン放散の HTU_{OL} の作成

ミラックス327（a_t=125 m^2/m^3）の酸素放散実験，水-酸素系 *HTU* データから有機化合物の代表として，ベンゼンの HTU_{OL}（以下 *HOL* と略する）をミラックス酸素放散の実測データから恩田の式を用いて計算を行う。

* Nobuyoshi TAKAHASHI：第一エンジニアリング(株)技術部（Tel. 03-3288-8195）
E-mail : nobuyoshi.tahashi@djkeng.com
** Yoichi SHIMOI：同上
E-mail : shimoi@crux.ocn.ne.jp

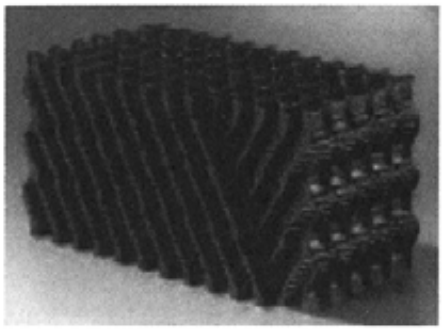

図1　ミラックス327

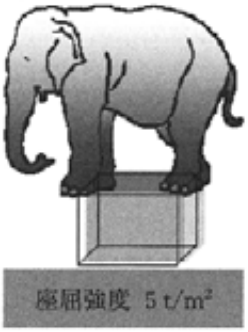

図2　座屈強度

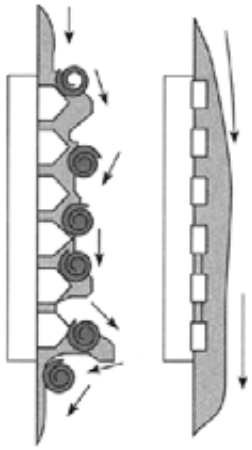

図3　表面更新

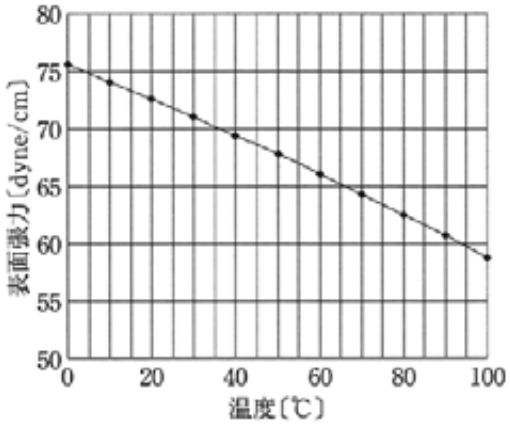

図4(1)　水の表面張力-温度曲線

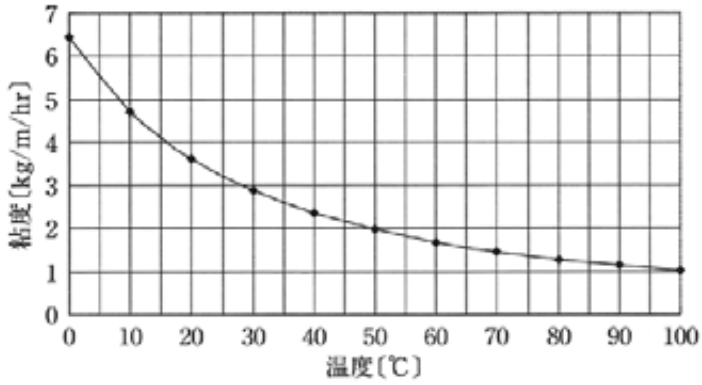

図4(2)　水の粘度-温度曲線

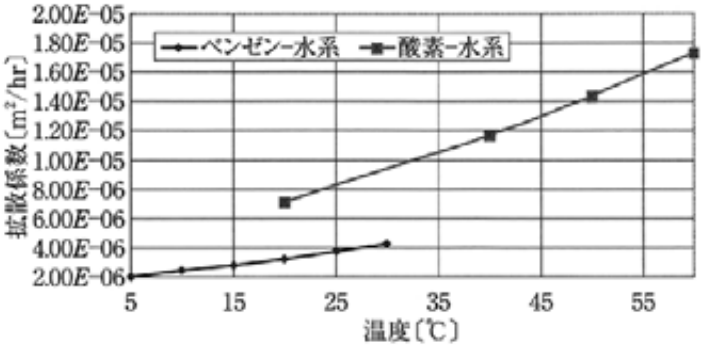

図4(3)　ベンゼン-水の液側拡散係数

2-1. 恩田の式[1] (Onda model)

最近のプロセスシミュレータの発展には目覚しいものがあり，幾つかの物質移動モデルが提案されている。しかしこれらは主に蒸留向けに開発されたものであり，ガス吸収，放散には古典的な Onda model の方が使いやすく，精度も高い。レイノルズ数や，シュミット数のような無次元項で構成されており，どのような単位を用いても無次元になるように数値を代入すればよいので，この点でも使いやすい。

本式に用いられる物性のうち拡散係数 D_L，水粘度 μ_L，水表面張力 σ_L は温度の関数である。ストリッピング操作はスチームから空気まで扱う温度範囲が常温から100℃までと広い。本稿のベンゼンの水からの放散を例に取ると，粘度，表面張力は100℃までのデータが揃っているが，ベンゼン-水系の液側拡散係数の温度範囲は30℃までである。最小二乗法で100℃まで外挿して用いたが，多少無理があることは否めない。高温では粘度は下がり，表面張力は小さくなり，物質拡散も活発になり，恩田の式で計算すると，高温ほど大きな K_{La} として計算されるが，そのまま設計に用いるのは危険であり，傾向だけを把握することにして，実機設計の場合はテストで確認すべきである。

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

$$=1-\exp(-1.45(\sigma_c/\sigma)^{0.75}\times(Re_L)^{0.1}\times(Fr)^{-0.05}\times(We)^{0.2}) \qquad (1)$$

$$K_L\left(\frac{\rho_L}{\mu_L g}\right)^{1/3}=0.0051\left(\frac{L}{a_w\mu_L}\right)^{2/3}\times\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{-1/2}\times(a_tD_p)^{0.4} \qquad (2)$$

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)〕
μ_L：液粘度〔kg/m·hr〕
ρ_L：液密度〔kg/m³〕
g：重力加速度〔m/hr²〕
D_L：液側拡散係数〔m²/hr〕
D_P：充填物の相当直径〔m〕
K_L：物質移動係数〔m/hr〕
Re：レイノルズ数
Fr：フルード数
We：ウェーバー数

(1) 水の表面張力[2]

(有効範囲：0～100℃) water surface tension (図4(1)参照)

$$\sigma=-2.195E\text{-}04\times t^2-1.462E\text{-}01\times t+7.561E+01\ \text{〔dyne/cm〕} \qquad (3)$$

(2) 水の粘度[3]

(有効範囲：0～100℃) water Viscosity (図4(2)参照)

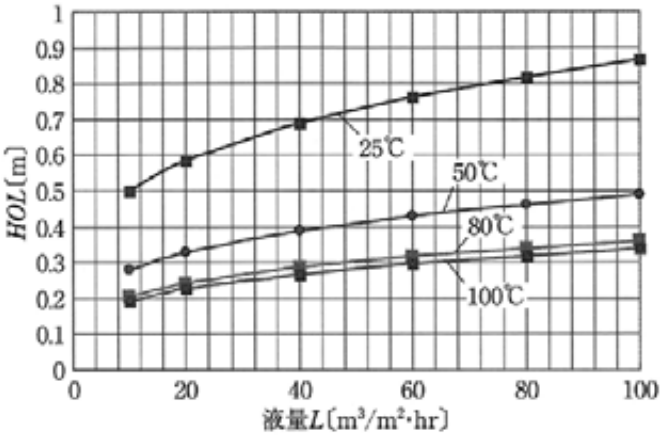

図5 ミラックス327のベンゼンの水からの放散 *HOL*

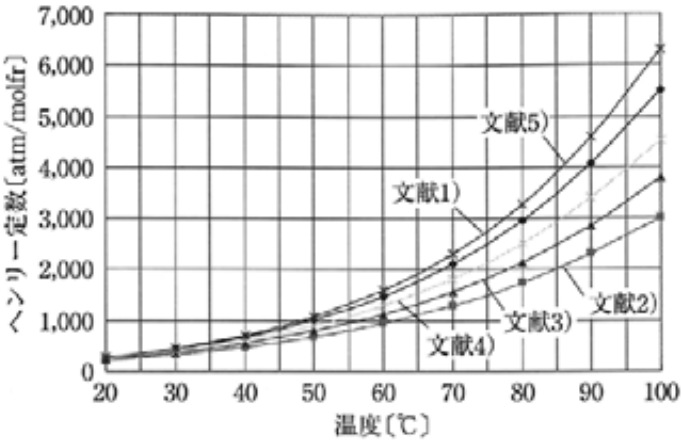

図6 ベンゼンの水系のヘンリー定数

$$\mu = 1E\text{-}07 \times t^4 - 3E\text{-}05 \times t^3 + 0.0036t^2 - 0.2004 \times t + 6.4313 \text{〔kg/m/hr〕} \quad (4)$$

（3）水中の液側拡散係数

ベンゼンの水中の拡散係数 Diffusion coefficient of Benzene in water

（4）ベンゼン-水の拡散係数[4]

（有効範囲：5～30℃）（図4(3)参照）

$$D_{LC_6H_6} = 6.4800E\text{-}10 \times t^2 + 6.5160E\text{-}08 \times t + 1.6740E\text{-}06 \text{〔m}^2\text{/hr〕} \quad (5)$$

（5）参考値：酸素-水の拡散係数[5]

ミラックスの K_{La} オリジナルデータは酸素放散データであるため，参考までに（図4(3)）参照）に酸素-水拡散係数のグラフを示す。

（6）ベンゼン放散の *HOL*（ミラックス327）

水の表面張力（σ，（3）式），水の粘度（μ，（4）式），ベンゼン-水液側拡散係数（D_L，（5）式）は温度で変化するので，それぞれの式を恩田の式（(1)式(2)式）に代入すると，温度の関数としての *HOL*（**図5**：ミラックス327のベンゼンの水からの放散 *HOL*）を得る。ただし物性の温度範囲が必ずしも有効範囲にはないため，図5はあくまで，参考値である。

3. ヘンリー定数

充填高を計算するには2項で求めた *HOL* とは別途に *NOL* を計算しなくてはならないが，*NOL* 計算に必要なデータはヘンリー定数であり，各物質のヘンリー定数を収集することが重要になってくる。

ヘンリー定数は気体の液体に対する溶解度を尺度であるが，2種類の定義がある。

① $p = H \times x$

p：気体の分圧〔atm〕，H：ヘンリー定数〔atm/molfr〕，x：液中のガス濃度〔mol/mol〕

② $x = K \times p$

x：液中のガス濃度〔mol/kg〕，K：ヘンリー定数〔mol/kg/bar〕，p：気体の分圧［bar］

H を用いるとヘンリー定数が大きいほど溶解しにくく，K では大きいほど溶解しやすいことを意味する。最近は K の単位も使われるようになったが，x-y チャートを用いる化学工学では H の単位のほうが使いやすく，ここでは H に従う。

吸収操作の場合たとえば SO_2 ガスの吸収の場合，アルカリを用いて H をゼロにする（詳しくいえば，ヘンリー定数を（$H/\pi/\beta$）と考え β を無限にするのだが，実際は $H=0$ と考えて計算する。吸収とは薬品を加えたり，加圧したり，温度を下げたりして H をゼロ（x 軸）に近づける操作であり，一方放散とは薬品を加えたり，減圧したり，温度を上げたりして H を ∞（y 軸）に近づける操作である。

本稿では温度を上げた場合の H の値の違いによる例を計算例題として記載した。

図6は NIST Web-site から引用したヘンリー定数をグラフ化したものである。本例題では中央値である，文献3)のヘンリー定数を用いる。今後，このヘンリー定数を収集し，できれば本誌に連載したい。

温度＝25℃のヘンリー定数は，

$H = 292$ atm/molfr

温度＝100℃では，ヘンリー定数は，

$H = 4{,}500$ atm/molfr

4. NOL 計算

4-1. 放散率

1000 ppm → 10 ppm または 1000 ppb → 10 ppb 単位とは無関係に排水中のベンゼンを 99% 除去す

る場合の充填高を求める。

4-2. 十分な量のガス量がある場合の *NOL*（図7）

$NOL=\ln(1000/10)=\ln 100=4.6$ （6）

4-3. 25℃の空気を最小ガス量の5倍用いた場合

温度＝25℃のヘンリー定数は，

$H=292$ atm/molfr

最小ガス量の計算

圧力＝大気圧　$\pi=1$

（6）式の H を圧力で割って m 値を得る。

$m=H/\pi=292/1=292$ （7）

m は無次元で平衡線あり，x-y チャートに操作線とともに記載する。（図7-1）

吸収でも放散でも（7）式の操作線の傾きと平衡線の傾きの比，λ が1となった場合が近似的に最小液量，最小ガス量である。

$$\lambda=\frac{m}{L_M/G_M}=\frac{292}{L_M/G_M}=1 \quad (8)$$

ただし，

λ：傾きの比〔－〕

m：$\dfrac{H}{\pi}$〔－〕

L_M：液量〔kmol/m²/hr〕

G_M：ガス量〔kmol/m²/hr〕

ガス量は最小ガス量の5倍とする。

$5\times1/292=0.0171$ kmol/kmol 排水

17.1 kgmol ガス/1000 kmol 排水

$$NOL=\frac{(x_1-x_2)}{\dfrac{\{(x_1-x_1^*)-(x_2-x_2^*)\}}{\ln\left(\dfrac{x_1-x_1^*}{x_2-x_2^*}\right)}}=\frac{(x_1-x_2)}{\Delta x_{lm}} \quad (9)$$

$x_1=1000$ ppm（ppb）

$x_2=10$ ppm（ppb）

$y_2=0$

$\Delta x_2=10$ ppm（ppb）

物質収支から，

$1000\times(1000-10)=y_1\times17.1$

$y_1=1000\times(1000-10)/17.1$

$=57{,}894$ ppm（ppb）

$x_1^*=57{,}894/292=198$ ppm（ppb）

$\Delta x_1=1000-198=802$ ppm（ppb）

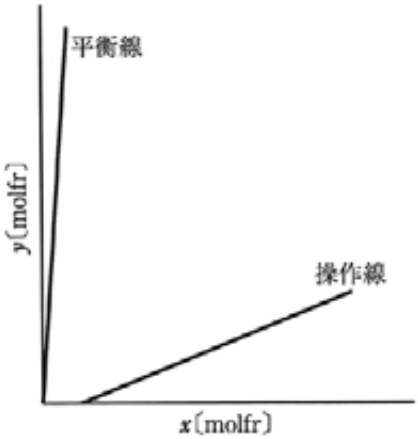

図7-1　x-y チャート

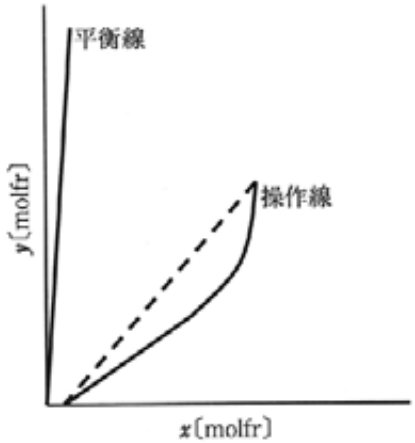

図7-2　x-y チャート

$\Delta x_{lm}=(802-10)/\ln(802/10)=180$

$NOL=(1000-10)/180=5.5>4.6$

$L=100$ m³/(m²·hr) の場合の空気量 (100,000/18)×0.0171×29＝2755 kg/(m²·hr)

4-4. 100℃のスチームを用いた場合

100℃における $H=4500$ であるから，λ から最小スチーム量を求めると $G=40$ kg/(m²·hr) と非常に少量になるが，顕熱が支配的となり，100 m³/m²·hr の排水を仮に70℃で給液すると，塔底の100℃まで30℃の昇温が必要となり，必要スチーム量は 100,000×30/539（スチームの凝縮潜熱）＝5,566 kg/(m²·hr) となる。

今ケース1として 6,000 kg/(m²·hr)，のスチームを供給すると，5,566 kg/(m²·hr) は凝縮して塔頂には 434 kg/(m²·hr) のスチームが残り，図7-2に示すように操作線は下に凸の曲線となる。このような場合，区間を区切って（9）式を用いて分割計算

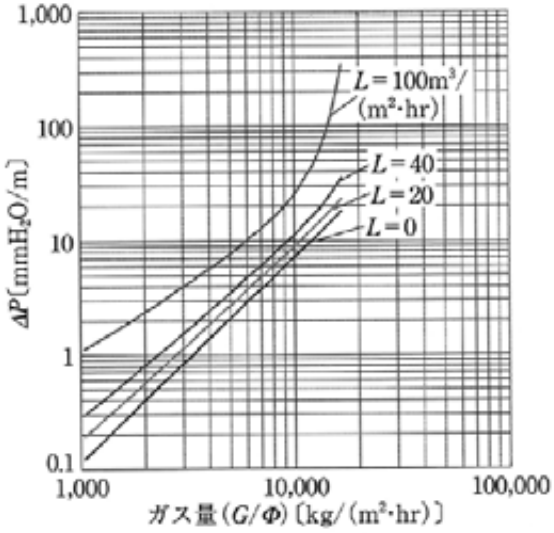

図8　ミラックス327の圧損

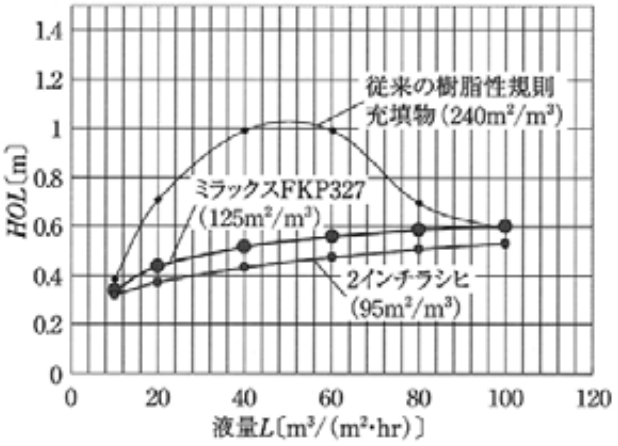

図 9　従来の樹脂性規則充填物との比較

し，熱と物質の同時移動を考慮して逐次段計算，各段の NOL を加えて $\sum NOL$ とする計算するが，ここでは簡易的に直線とみなし，1 分割で計算する。

$x_1=1000$ ppm（ppb）

$x_2=10$ ppm（ppb）

$y_2=0$

$\Delta x_2=10-0=10$ ppm（ppb）

物質収支から，

$100{,}000(1/18)(1000-10)=y_1{}^{*}434/18$

$y_1=228{,}110$ ppm（ppb）

$x_1{}^{*}=y_1/H=228{,}110/4{,}500=50.7$ ppm（ppb）

$\Delta x_2=1000-50.7=949$ ppm（ppb）

$\Delta x_{lm}=(949-10)/\ln(949/10)=206$

$NOL=(1000-10)/206=4.8>4.6$

実際は曲線であり，NOL は 4.8 よりさらに小さくなるが，簡易式（6）式で求めた 4.6 とほぼ同じであり，簡易式（6）式を用いても実質的にはさしつかえない。

5. 充填高と圧損

5-1. 25℃の空気を用いた場合

（1）充填高

$L=100\ \mathrm{m^3/(m^2\cdot hr)}$，25℃における HOL は図 5 から，

$HOL=0.866$ m

また（8）式より，$NOL=5.5$ であるから，

$$Z=HOL\times NOL \tag{10}$$

$Z=0.866\times5.5=4.8$ m

（2）圧損（最小空気量の 5 倍の空気量）

$G/\Phi=2755\ \mathrm{kg/(m^2\cdot hr)}$，$L=100\ \mathrm{m^3/(m^2\cdot hr)}$，図 7 より，

$\Delta P=15\ \mathrm{mmH_2O/m}$

$\sum\Delta P=4\ \mathrm{mmH_2O/m}\times4.8=19.2\ \mathrm{mmH_2O}$

5-2. 100℃のスチームを用いた場合

（1）充填高

$L=100\ \mathrm{m^3/(m^2\cdot hr)}$，100℃における HOL は図 5 から，

$HOL=0.338$ m

液量が多く，ガス量の少ない場合はガスの逆混合が起こり，向流操作が阻害され，HOL が悪くなり補正が必要となる[6]。

塔頂のガス速度は本例では，

$u\Phi=434/0.598/3600\times0.706=0.14$ m/sec

図 10 において $L=139{,}000\ \mathrm{kg/(m^2\cdot hr)}$ の線をたどるとガス混合が起こっていない HOL も 1.2 倍 HOL が大きくなっており，補正後の HOL は，

$HOL=0.338\times1.2=0.406$

となる。

また（9）式より，$NOL=4.8$ であるから，

充填高 $Z=HOL\times NOL$

$Z=0.406\times4.8=1.95$ m

ガス混合が起こるのは塔頂付近だけであるが，安全を見て塔全体を 1.2 倍した。

（2）圧損（塔頂における最小蒸気量の 11 倍）

ρ（スチーム）$=0.598\ \mathrm{kg/m^3}$

$\Phi=\sqrt{(0.598/1.2)}=0.706$

$G/\Phi=6000/0.706=8498\ \mathrm{kg/(m^2\cdot hr)}$，$L=100\ \mathrm{m^3/(m^2\cdot hr)}$，図 8 より，

$\Delta P=18\ \mathrm{mmH_2O/m}$

$\sum\Delta P=18\ \mathrm{mmH_2O/m}\times2.11=38\ \mathrm{mmH_2O}$

（3）25℃空気と 100℃スチームの比較

有機物の放散に空気を使うか，スチームを使うかはケースバイケースである。スチームを使うと，拡散係数が大きくなり，粘度，表面張力が大きくなり，物質移動速度が大きくなるために充填高は低くなり，出口蒸気に含まれる有機物の処理が容易であるが，ランニングコストが掛かる。

6. 従来の樹脂性規則充填物との比較

図 9 に従来の樹脂性規則充填物（240 $\mathrm{m^2/m^3}$）とミラックス 327 の比較を行う。ミラックス 327 の表面積は半分（125 $\mathrm{m^2/m^3}$）しかないにもかかわらず，HTU 値が小さいことがわかる。これはミラックス 327 が表面更新を起こしていることを表わしている。

7. ガス逆混合による HOL 補正

1941 年，Cooper らは CO_2 の水吸収実験を行い，

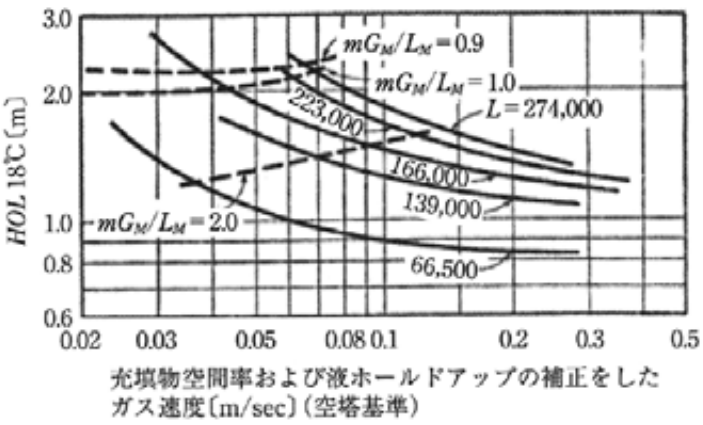

図 10　2 in ラシヒの水への CO_2 吸収

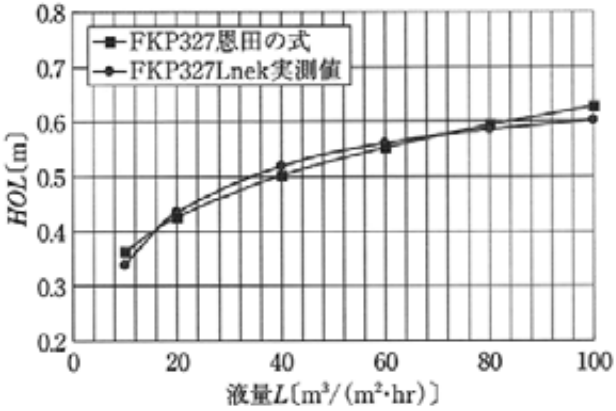

図 11　酸素放散実測値と恩田の式

HOL がガス量の影響を受けるのはガスの逆混合の影響だとする論文を発表した[6]。なぜなら CO_2 のヘンリー定数からみると液側支配の系の系であり，ガス量を受けることはないからである。

図 10 において，$L=139,000$ kg/(m²·hr) の線を追うと，ガス量が大きくなると線は水平となり，ガス量の影響を受けなくなる。ガス混合のない $HOL=1$ m，$u\Phi=0.14$ m/sec では，

$HOL=1.2$ m

ガス混合によって 1.2 倍，HOL が大きくなっている。

8. 酸素放散実測値と恩田の式

(2)式において充填物によって決まる値は a_tD_P であるが，ミラックス 327 の値はほぼ 2 in 相当である（$a_t=125$ m²/m³）。

図 11 に酸素放散実測値と恩田の式で再プロットした値を併記する。両者の線は良好な一致を示す。また酸素放散とベンゼン放散では $L=100$ m³/(m²·hr)，$t=100$℃ で酸素 $HOL=0.6$ m であり，一方，ベンゼン $HOL=0.86$ m で，ベンゼンの分子量が大きい分 HOL も大きくなっていることがわかる。

本稿ではガス放散，排水処理を例に取ったが，ミラックスは従来の充填塔の目的であるが，もちろんガス吸収にも使える。ガス吸収といえば，不規則充填物と相場が決まっていたが，ミラックスの登場により，ガス吸収にも新しい風が吹くのではないかと思う。

本文の参考文献

1) Kakusaburou Onda, Hiroshi Takeuchi, Yoshio Okumoto, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 1, No. 1, (1968)
2) D'Ans & Lax, 1002
3) D'Ans & Lax, 1094
4) Warren J. Lyman, William F. Reehl and David H. Rosenblatt, and so on. Air and Water by William A. Tucker and Leslie H. Nelken, Chapter 17 in Handbook of Chemical Property Estimation Methods, American Chemical Society, (1982)
5) Reid, R.C., J.M. Praunsnitz, and T.K. Sherwood. 1977. The Properties of Gases and Liquids, Third Edition. McGraw-Hill. NY., p. 578
6) Cooper, Christle & Perry : Tran. Ai. Ch. E., 37,979 (1941)

ヘンリー定数の参考文献

1) Staudinger, Roberts, A critical review of Henry's law constants for environmental applications, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., (1996)
2) Dewulf, J. : Drijvers, D. : van Langenhove, H., Measurement of Henry's law constant as function of temperature and salinity for the low temperature range, 1995
3) Robbins, G.A. ; Wang, S. ; Stuart, J.D., Using the headspace method to determine Henry's law constants, Anal. Chem., (1993)
4) Cooling, M.R. ; Khalfaoui, B. ; Newsham, D.M.T., Phase equilibria in very dilute mixtures of water and unsaturated chlorinated hydrocarbons and of water and benzene, Fluid Phase Equil., (1992)
5) Bissonette, E.M. ; Westrick, J.J. ; Morand, J.M., Determination of Henry's coefficient for volatile organic compounds in dilute aqueous systems in Proceedings of the Annual Conference of the American Water Works Association, Cincinnati, OH, June 17-21, (1990)