



Title	気液系物質移動による派生流動の状態と移動速度の関連性
Author(s)	柴田, 俊春; Shibata, Toshiharu; 久郷, 昌夫 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 91, 13-23
Issue Date	1978-12-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41521
Type	departmental bulletin paper
File Information	91_13-24.pdf



気液系物質移動による派生流動の状態 と移動速度の関連性

柴 田 俊 春 久 郷 昌 夫
(昭和 53 年 7 月 8 日受理)

Relations between induced convections and transfer rates for a gas-liquid contact

Toshiharu SHIBATA and Masao KUGO
(Received July 8, 1978)

Abstract

The convections induced in liquid with gas-liquid mass transfer are affected by various conditions, such as concentration levels of liquid and gas phases, changes of density, surface tension and viscosity of liquid, shape of interface and depth of liquid phase. Some of these were experimentally discussed for absorptions of hydrogen sulfide or carbon dioxide into aqueous monoethanol amine or potassium hydroxide solutions.

Approximate rate analyses for convection mass transfer, here, were carried out with special regards to contact times in such a way as to obtain explanations of experimental results with fairly good correspondences.

One of these included the desorption of ammonia gas from its aqueous solutions to the agitated gas (air) phase which had a restricted volume.

1. 緒 言

異相間の熱、物質移動の際に接触界面での物性変化のために往々にして流体の運動が自然発生する。この状況下では、物質の異相間移動速度に大きな影響をおよぼす（主に移動速度の高揚）ことは 1950 年後半頃から注目されはじめ、現在では派生流動（対流）下の移動現象として広く知られてきている。歴史的には伝熱において生じる密度差の効果を扱った Rayleigh 対流 (Ra 対流) に始まり、種々の数学的検討、現象観察を加えられ現在に至っている^{1),5)}。一方物質移動でも液液抽出に関し接触界面での張力変化が対流発生に関与するという Sternling-Scriven⁶⁾の安定性理論（一般に界面張力、表面張力の関係するものを Marangoni 対流 (Ma 対流) と称す）、Ma 対流と Ra 対流の結合理論として Nield¹¹⁾の理論などが基本的安定性解析の方法として知られている。なお Sternling らの理論が発表される 1 年前、伝熱における Ma 不安定性を扱った Pearson¹³⁾理論も基本的なものの一つである。

さてここで検討しようとする気体吸収（放散）についても、物質移動抵抗領域である液相に注

目すると、上述現象が介在可能なことは当然であり、Brian ら³⁾、Thomas ら¹⁸⁾、Quinn ら²⁾の報告が派生流動現象を取扱っている。

派生流動問題を物質移動に限定しても解析的検討のためには、物質収支の式、発熱、吸熱現象のあるときには熱収支の式と非線型、非定常の運動方程式、および連続の式から構成される問題を対象とすることになり、そのうち熱収支の式を除いたとしても厳密な取扱いをすることは事実上出来ない段階にある。しかも薄層流体での伝熱に関する Bénard 問題の派生流動因子を浮力差によるものとして安定性の検討を行なうことが出来たその同一課題に対し、Pearson 理論で解釈可能であるというように、派生流動は複雑な要素を含んでいる。また物質移動では上述2つの機構が各々単独に存在する場合に加えて、互に共存し相互作用を示す場合が多い。このように派生流動の成因は機構的に区別、断定することが困難な問題ではあるが、派生流動の存在は確かであり、これが移動速度を多くの場合促進することも事実である。

本報告では今まで当研究室で行なわれた、いわゆる最初は流体運動が存在しない静止液相への気体吸収時に生ずる派生流動と吸収速度の関係を、時間を注目変数とし化学種の組合せ、濃度、液深の影響などともに整理し、考察を行なう。

2. 実験装置および方法

実験装置の基本構成を Fig. 1 に示す。主なものは吸収液を入れる物質移動用水槽（円筒形、ガラス製）、数種の容積を有す気体貯槽、およびマンメーター（水銀、四塩化炭素）、ガスビューレットなどである。

実験は下記の系で行ない、物質移動用水槽の径を変えること、および吸収液容積を変えることで液深の効果を調べた。

吸収液は濃度調整をおこなうとともに、その一部は粘性を変えるためカルボキシメチルセルロース（CMC）を添加した。

物質移動量（吸収量）の測定は恒圧のものではガスビューレットを用い、また時間に関し区分的に恒容のものは気体貯槽の組合せでマンメーター差圧感度を追跡しやすくなるよう設定し $p-V$ 関係より算出した。なお恒容実験では圧力の絶対値は設定圧力 ± 50 mmHg である。

使用系

CO_2 , $\text{H}_2\text{S}-\text{KOH}_{aq}$, モノエタノールアミン（以下 MEA）水溶液（+ CMC_{aq} ）吸収
アンモニア水溶液からのアンモニアの放散

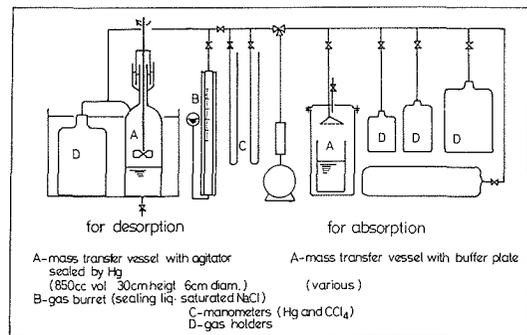


Fig. 1 Schematic flow sheet

3. 実験観察結果の整理

派生流動状態および物質移動速度を支配し、あるいは特徴付ける主因子は派生対流のある系を選定する*ことのはかに、次の項目があげられる。

a) 吸収液濃度、気相濃度（分圧）、溶解度

* 派生対流のおきる系の選定には、線型安定論で不安定であると評価されるもののはかに、溶解度の大きい系（例えば酸性気体の苛性液への吸収など）、表面物性（張力）変更の効果のある有機蒸気の関連する系などが基準となる。

- b) 密度差, 界面張力差, 粘度などの物性
- c) 界面活性剤, 汚染物質の有無
- d) 接触面の形状, 大きさ, 液深
- e) セルの状態, 降下流
- f) 接触時間, 定常性, 非定常性, 遷移

以下に上掲項目順序とは異なるが, これらのいくつかについて実験結果を整理する。

i) セルと降下流

派生流動を形態的に理解することを試みる。気液の静止領域に逆転した密度層(密度成層)あるいは表面張力の極部的な不均一領域があるとき, これらに基づく力が液相に働き, 液相が流動状態になる。この流動は必ずしも攪拌操作のように全体に波及するものでなく, 液表面で限定湧出領域と吸込領域からなるいくつかのセルを形成し, モザイク状を呈する。この様子の例を Photo 1-a に示す。b はその側面状態(降下流)を示したものである。

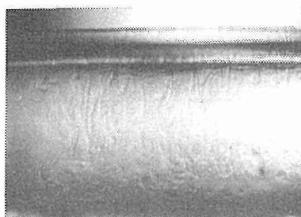
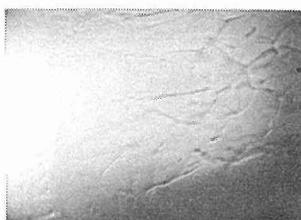


Photo. 1 State of induced convection after elapsed time above:a, below:b

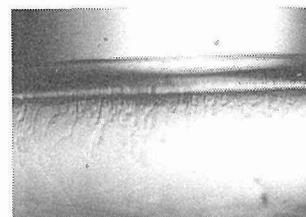
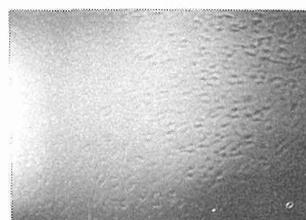


Photo. 2 State of induced convection at rather just contact above:a, below:b

このようなセルの形態と物質, 熱の移動速度の対応について述べた報告^{9),12),14)}もあるが, 現在のところその関係は定量的には明確になっていない。しかしこのセル形態および降下流は移動速度に依存するほかに, 気液接触面の大きさおよび形状, 液深によっても変化する。

接触面積が大きくなってメニスカス効果が相対的に小さい際の観察結果を整理すると, 多くの点状セル(1分以内)からすみやかに多角形セルへ変化成長する。側面では系の組合せにもよるが(屈折率の相違), 鮮明な流れ(plume)がみられる(Photo 2)。長時間経過後, セルの大きさが増大し, かつ動きはゆるやかになり, 輪郭が不鮮明になってくる。この大きなセル形成を示すのは, 物質移動速度も低下することから, 表面附近の液密度が本体のそれに比較し相違が小さいか, あるいは表面張力が小さいため, 表面で大きく拡がるものと考えられる。この際の側面図は条というより曲幕状を示す。

時間経過のほかに液深が深いとセルは小さくなるが, これも接触時間の経緯と同様の効果によるものと考えられる。

ほかにセル形状は粘性の影響も受けるが, これについては物性の欄で述べる。

ii) 吸収剤濃度, 気相濃度(分圧)の影響

溶媒が単一成分ではなく, MEA, KOH などの水溶液であるとき, これら化学種の初濃度は移動量, 派生対流開始時刻, 派生対流の強さ, 移動速度に影響を与える。Thomas ら¹⁹⁾によると, CO₂-MEA 系で対流開始時刻は 2 M/l 位で最小になると報告している。また plume 降下速度を調べた結果によると, CO₂-MEA, H₂S-MEA 系ともやはり 2~3 M/l で最大値をとっている¹⁵⁾。

初濃度の変化は一般には吸収気体の界面濃度を変えると考えられるが, 派生対流系では濃度増

加は必ずしも移動速度の比例的増加にはならない（飽和溶解度は上述 2 系で初濃度，分圧とはほぼ比例関係にある）。

上述の対流開始時間，降下速度に極値のあることに対応させて物質移動速度を調べたのが Fig. 2~4 である。この関係より明らかなことは，低濃度領域で移動速度は MEA の初濃度に比例しているが，高濃度領域では，濃度にそのまま依存するのではないと思われることである。これは液相内対流の微細構造に変化のあることを示唆していると思われるが，詳細は今後の検討にまたねばならない。本研究で多くの実験は上述濃度からみれば，低濃度側を取扱っていることになる。

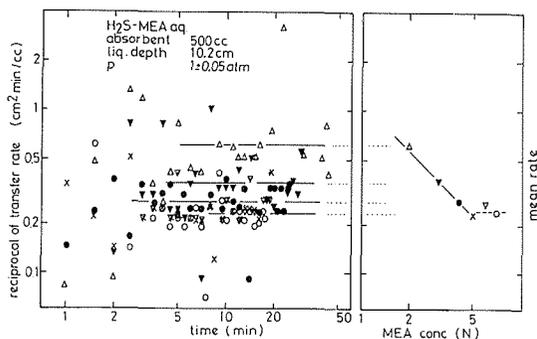


Fig. 2 Absorption of H_2S into MEA_{aq} and effects of concentration level on transfer rate under not-low pressure condition

一方気相濃度の影響についても複雑さは同一であり，気相濃度の高い方が，より効果的な対流を生ぜしめるが，移動速度への効果は不明である。

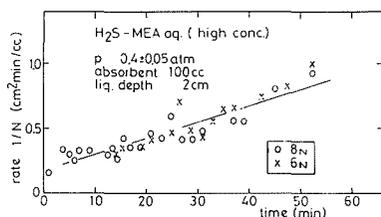


Fig. 3 H_2S into MEA_{aq} of higher concentrations under low pressure condition

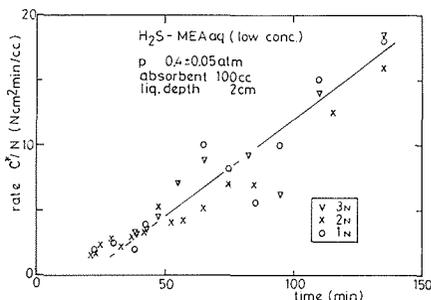


Fig. 4 H_2S into MEA_{aq} of lower concentrations under low pressure condition

iii) 液深の効果

液深が増加した場合の効果は，もし派生対流が張力によるもののみであるなら，あまり問題ではないはずであり，深層でも運動があるとすれば，浮力対流であると考えられている¹³⁾。

しかし張力対流のみでなく，物質移動に有効な降下流が存在する場合，液表面から底部まで溶質を含んだ液塊が移行し，途中で溶質が希釈されたとしても，これが上部へ戻るまでの循環時間以上の接触時間を対象とするとき，明らかに液深の効果のあることが考えられる。

吸収量—時間の関係に及ぼす液深効果の典型例を Fig. 5 に示す。この H_2S — MEA 系では断面積が小さい (9.62 cm^2) と，最初非常に激しいメニスカス対流(界面張力対流の一種)が発生する⁹⁾。壁面では波状起伏を呈し，また降下流は環 (ring)²⁾ を形成することもある。この ring 形成は界面領域中極部的に激しい運動が生じたためと考えられる。このような系の積算移動量は初期で時間

の約2乗に比例して増大しており、移動速度も時間に比例して増大していることになる。液深が大きくなると、このような急激な変動は接触時間の短い領域へ移行して行く。対流運動の強さにもよるが、吸収量は時間の0.5乗以上、多くは1乗近辺の値となる。しかし定常物質移動領域が時間全体にわたっているわけではない。

代表的な移動量の時間依存性は Fig. 6 にも示した。また液深の増加はある程度までは着実に物質移動の上昇をもたらしている。(Fig. 10.11)

iv) 物 性

溶解度および溶解熱などの化学的物性を除いて、派生対流を物理的に支配するのは、密度、表面張力、粘度などである。これらの因子のうち張力は動的なものが問題となり、複雑性が多いので、ここでは密度、粘度についてのみ検討する。

密度は単独にその大きさが問題になるのではなしに、溶解現象の結果、表面附近と本体でその差が生じたときに効果を表わす。単に運動を Ra 機構に依るものとすれば、top-heavy の時のみ運動を生じる。ここではこのような状況に近いものを取扱うので、密度差は派生対流系の焦点に位置することとなる。肉眼観察で系に表れる垂直降下 plume の代表的なものに着目し計測した結果では、この降下速度は本体液と移動物質を充分含む液（飽和状態）の密度差と直線関係にある (Fig. 7)。この相関で原点を通らないのは $\Delta\rho$ が小さいと観測出来るほどの運動が存在し得ない (microflow) か、あるいはある plume の降下が界面からかなり離れた所では、これ以前に通過して逆向き速度成分を有する場の影響を受けるためであるのか判定し難いが、移動 plume 自身が作る乱れの効果は少ないものと推定される。

上記の密度差を与えての対流下における移動速度と、plume

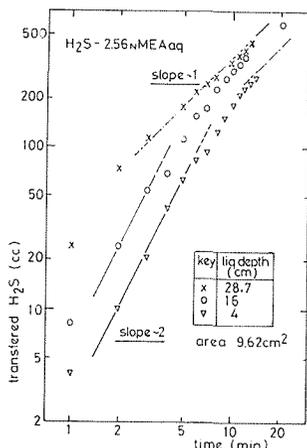


Fig. 5 Sharp increase of transferred H_2S into MEA_{aq} — the case which has rather small contact areas

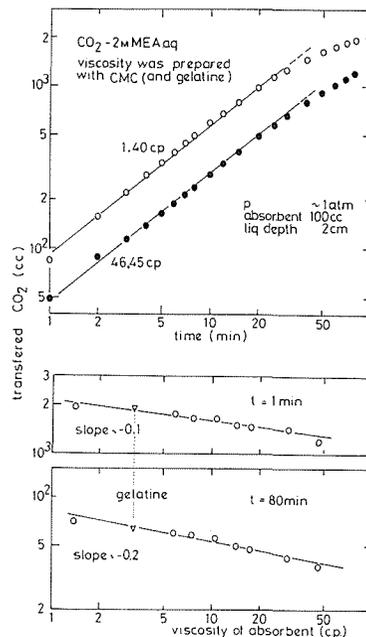


Fig. 6 CO_2 into MEA_{aq} effect of liquid viscosity

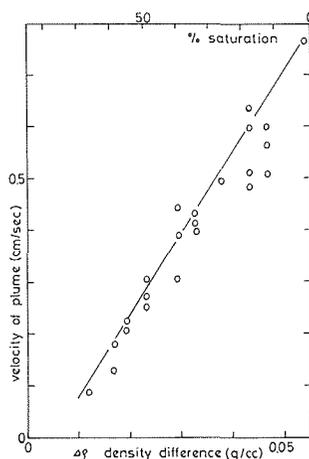


Fig. 7 Relation between falling velocity of the most prominent plume and adjusted density difference for CO_2 - MEA_{aq}

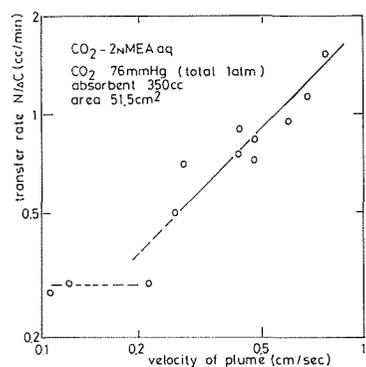


Fig. 8 Relation between falling velocity of plume and transfer rate reduced by concentration difference for CO_2 - MEA_{aq}

の降下速度の関係を Fig. 8 に示した。この結果降下速度が大きければ、移動速度も大きいことがわかる。

液の粘性については、派生運動の開始時刻の調整を目的とした研究がなされているが²⁾、広い粘度範囲の系統的な調査はなされていないようである。

一般に粘性力は運動エネルギーの散逸という形で、運動の存在にとっては負の働きをする。一方剪断力によって運動を近傍に伝えるという正の働きもある。したがって粘性が増加すれば運動を発生させる際の臨界 Ra 数、あるいは臨界 Ma 数に到達し難くなるという効果があるが、しかし一端運動が生じた後では、運動が狭い領域に限定されないという効果は考慮される。

気体の飽和溶解度が変らない範囲で CMC を加えた CO₂-MEA_{aq}系吸収で粘性を約 33 倍にしても積算移動量に与える効果はせいぜい半分減少する程度であり*、対流物質移動機構に致命的な変化を与えるものではないと考えられる(前述 Fig. 6 参照)。ただし粘性の増加は前述セルサイズを大きなものにしてある。このセルが大きなものにならないよう仕切板で制限を加えると、吸収速度は増加する。

Fig. 6 によれば粘性の効果は、吸収初期と中期以降で多少の差があり、それぞれ -0.1, -0.2 乗で物質移動に表れた。

v) 界面活性剤について

張力対流系においては界面活性剤の存在(上記 MEA も水と比較したとき明らかに界面活性物質である)、あるいは表面汚染は重要な因子ではある。対流が存在し、これが Ra 系か Ma 系かを判定すること⁶⁾、および表面が汚染されているか否かを判定する際に、別個に表面汚染を併用する手法が報告されている。また可溶性活性剤では表面運動がおこり、不溶性活性剤では界面抵抗となり物質移動速度を抑制するなどの報告がある⁴⁾。

本系においても汚染を行なった場合の効果の一部実験的に検討したが、今まで述べてきた吸収速度状態とはかなり異なるものであり、本報告とは別に取扱うことにし、ここでは省略する。

4. 解析的接近法の一つの考え方

今まで派生対流の定性的な挙動と移動量が時間依存性を示すことについて述べてきた。また物質移動速度の点綴を注釈なしに、この逆数と時間の関係で示した。ここでは理論的厳密さに欠けるが、流体速度の時間依存性、物質移動速度に関し近似的に考察する。

Ra 対流下の運動方程式は非圧縮性流体と Boussinesq 近似の条件設定、並びに過度 Ω の導入で

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} = \nabla \times (\mathbf{u} \times \Omega) + \frac{1}{\rho_0} \nabla \times (\rho K) + \nu \Delta \Omega \quad \text{with} \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1,2)$$

である。一方物質収支に関しては反応過程を省略して

$$DC/Dt = D\Delta C \quad (3)$$

であり、これに状態方程式

$$\rho = \rho_0 \{1 + \alpha(C - C_0)\} \quad (4)$$

を加えた連立方程式で処理される。Ma 効果は運動方程式の境界条件として導入される。

緒言でも述べたように 3 次元非定常非線型問題の解を得ることは実質的に不可能である。派生

* Thomas ら¹⁷⁾は CO₂-水系にグリセリンを添加(最高 46%)した結果を報告している。この時粘性係数は初期状態で約 5 cp であり、移動量は約 1/3 に低下している。この効果については、流体の非ニュートン性、および一種の反応吸収として、さらに今後検討を要する。

対流は往々しにて2次元的事であることより、直角座標系 (x, y, z) で

$$\mathbf{u} = (u, 0, w), \quad \Omega = (0, \Omega, 0), \quad \mathbf{x} = (x, 0, z), \quad \mathbf{K} = (0, 0, -g) \quad (5)$$

の設定を行なう。この結果運動については Ω に関する次の方程式を取扱うことになる。

$$\frac{D\Omega}{Dt} = \alpha g \frac{\partial C}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Omega \quad \text{with} \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

また円柱座標系 (r, ϕ, z) で ϕ 項がない2次元流動では、

$$\mathbf{u} = (u_r, 0, u_z), \quad \Omega = (0, \Omega', 0), \quad \mathbf{x} = (r, 0, z), \quad \mathbf{K} = (0, 0, -g) \quad (7)$$

の条件のもとに、直角座標系と類似の方程式

$$\frac{D'\Omega'}{D't} = \alpha g \frac{\partial C}{\partial r} + \nu \Delta \Omega' + \frac{\Omega'}{r^2} (ru_r - 1) - \frac{1}{r^2} \frac{\partial u_z}{\partial r} \quad \text{with} \quad \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) + \frac{\partial}{\partial z} (ru_z) = 0 \quad (8,9)$$

から計算することになる。

ここでは簡単のために直角座標系のみを検討する* (いずれの場合とも条件設定によっては Ω の時間依存性は大きく変わらないと仮定している)。

前式で Ω, \mathbf{u}, C が最初 $\Omega_i, \mathbf{u}_i, C_i$ の値を有し、その後各々に微小摂動項 $\Omega_p, \mathbf{u}_p, C_p$ が加わったものとして後者が各々

$$(\Omega_p, \mathbf{u}_p, C_p) = (f, g, h)e^{\sigma t} \quad (10)$$

の関係をもつとして線型化し解析するのが線型安定論である (Javdani⁷⁾ は定常状態を仮定し、セル形状が変わらないなら、この解析法を拡張し物質移動係数を求めることが可能であるとし、導式している)。しかしこの解は σ の値にもよるが振動的な解であったとしても $\mathbf{u} = 0$ のもとで $t=0$ において零でない \mathbf{u}_p 値を有するものであり、静止状態から出発するときは問題である。加えて物質移動では、伝熱で用いられる型の分布 $\partial C_i / \partial z = \text{const}$ となるような実験設定は困難である。

ここでは $t=0$ で $\mathbf{u}_i=0$ かつ $\mathbf{u}_p=0$ となるような \mathbf{u} の解を得ることを試みる。変数分離法で6式を解き、その結果に定数変化法を使用すると $\mathbf{u}_p = (u_p, w_p)$ 、 Ω_p に関して次の関係を得る。

$$u_p = (\gamma/\alpha) \exp(\beta x + \gamma z) \cdot B(\alpha, D, \nu, t) \cdot A(t, z/\sqrt{4Dt}) \quad (11)$$

$$w_p = -(\beta/\alpha) \exp(\beta x + \gamma z) \cdot B(\alpha, D, \nu, t) \cdot A(t, z/\sqrt{4Dt}) \quad (12)$$

$$\Omega_p = \exp(\beta x + \gamma z) \cdot B(\alpha, D, \nu, t) \cdot A(t, z/\sqrt{4Dt}) \quad (13)$$

ただし $\beta^2 + \gamma^2 = \alpha$ 、 $B(\alpha, D, \nu, t) = \exp(\alpha Dt) - \exp(\alpha \nu t)$ であり、関数 A は次の偏微分方程式の解である。ただし $z/\sqrt{4Dt} = \eta$ とおいてある。

$$\left\{ \begin{array}{l} \left\{ 4Dt\gamma^2 \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\alpha D e^{\alpha Dt} - \alpha \nu e^{\alpha \nu t}}{B(\alpha, D, \nu, t)} \right) - \alpha \nu \left(\sqrt{4Dt}\gamma^2 + \frac{\partial}{\partial \eta} \right)^2 \right\} \times \left\{ 4Dt\gamma^2 \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\alpha D e^{\alpha Dt} - \alpha \nu e^{\alpha \nu t}}{B(\alpha, D, \nu, t)} \right) \right. \\ \left. - \alpha D \left(\sqrt{4Dt}\gamma^2 + \frac{\partial}{\partial \eta} \right)^2 \right\} - (4Dt\gamma^2)^2 \frac{\alpha^2 (D - \nu)^2 e^{\alpha(D + \nu)t}}{(B(\alpha, D, \nu, t))^2} + (4Dt\gamma^2) (\text{ierfc}\eta \\ \left. + \eta \text{erfc}\eta \right) \frac{2\gamma\beta^2}{\alpha} \alpha g C^* \left(\sqrt{4Dt}\gamma^2 + \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \end{array} \right\} A = 0 \quad (14)$$

関数 A は時間と物質の拡散移動を支配するフーリエ数の関数であることは容易にわかるが、偏微分方程式の係数が定数ではないので一般解を得ることは容易でない。

そこで $D \ll \nu$ 、および t が大きくなく、液相表面附近 ($\eta \rightarrow 0$) を対象とする。このような条件下で $A = K e^{\sigma t} \phi(t)$ の仮定をすると、

*実験事実ではセル形成をみると、円柱座標系の方が、直角座標系より正しいと思われる。

$$A \simeq Ke^{\varepsilon\eta} \left\{ \frac{S^2}{1-S^2} \ln t + \left(\frac{2S\sqrt{\alpha\nu}(1-2S^2)}{1.5-S^2} + \frac{4S^3\sqrt{\alpha\nu}}{1-S^2} \right) 2\sqrt{t} + \dots \right\} \quad (15)$$

の関係を得る。上式中 S は一種のシュミット数 ($S = \sqrt{\nu/D} \cdot \sqrt{\alpha\varepsilon^2/4\gamma^2}$) であり、 $2S^2$ は整数でないものとする。

A の中味を調べると t が小さい場合の派生対流は $C^* \alpha g \dots$ の重力項があまり大きな効果を示すとは考え難い。もしこれが効果を表わすとすれば γ が非常に小さく、 w_p が z 方向の広い範囲にわたり、ゆるやかな変化をしているときである。 S^2 値にもよるが垂直方向の速度 w_p は時間が小さく、表面附近 ($z \simeq 0$) では、次の関係で記述出来るはずである。

$$w|_{z=0} \simeq -K \frac{\beta}{\alpha} e^{\beta x + \gamma z} \left\{ 1 - e^{\alpha \nu t} \right\} \left\{ \frac{S^2}{1-S^2} \ln t \right\} \quad (16)$$

また z 方向の物質移動速度を考えると、通常の設定

$$N = -D \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} + (wC) \Big|_{z=0} \quad \text{with} \quad C|_{z=0} = (C_i + C_p) \Big|_{z=0} = C^* \quad (17)$$

であるが、流れの存在下では拡散項の寄与は小さく省略出来る。したがって積算移動量 W は

$$W = \int_0^t N dt \simeq \int_0^t (wC) \Big|_{z=0} dt = C^* \int_0^t w dt \simeq -C^* K \frac{\beta}{\alpha} e^{\beta x} \int_0^t \alpha \nu t \frac{S^2}{1-S^2} \ln t dt \propto t^2 \quad (18)$$

となり、移動量が t^2 に比例して増加することが推定される。Fig.5 において移動量が t^2 比例に近い形で進行しているのは、上記の展開結果に対応していると考えられる。

次に時間経過後の速度について考える。ただし速度は $\mathbf{D}_p \Omega_p \ll \nu \Delta \Omega_p$ ($\mathbf{D}_p = u_p \partial / \partial x + w_p \partial / \partial z$) を満足するものと仮定する。やはり速度、渦度の関係を先の出発式(11~13)式で考え、 $A = \phi(t) e^{\varepsilon\eta}$ を仮定する。この式中 $\phi(t)$ 値は次の微分方程式で決められる。

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{d}{dt} + \nu \alpha - \nu \alpha \left(1 + \frac{\varepsilon}{\sqrt{4Dt\gamma^2}} \right)^2 \right\} \left\{ \frac{d}{dt} + \nu \alpha - D \alpha \left(1 + \frac{\varepsilon}{\sqrt{4Dt\gamma^2}} \right)^2 \right\} \phi \\ & = \left\{ \frac{\alpha^2 \nu^2}{e^{\alpha \nu t}} - \frac{e^{-\eta} \Big|_{z=0}}{\sqrt{4Dt\gamma^2}} \cdot \frac{2\gamma\beta}{\alpha} \alpha g C^* \left(1 + \frac{\varepsilon}{\sqrt{4Dt\gamma^2}} \right) \right\} \phi \end{aligned} \quad (19)$$

しかし今問題としているのは長時間経過後であるから ϕ に関する微分方程式は次のように簡略出来る。

$$\frac{d^2 \phi}{dt^2} + \alpha \nu \frac{d\phi}{dt} = 0 \quad (20)$$

上式を解き t が大きくなった時、速度 w_p が飽和性を有する (速度が無制限に大きくなならない) とする条件をつければ次式を得る。

$$w \simeq -\frac{\beta}{\alpha} e^{\beta x + \gamma z} \frac{K}{\alpha \nu} (1 - e^{-\alpha \nu t}) e^{\varepsilon\eta} \quad (21)$$

したがって t が大きいと定常対流速度となり、この結果移動量 W は時間に比例する結果になる。これは実験的にも対流の成長が短時間に終了する ($W \propto t^2$ がみかけ上みえない場合) 際の結果と対応がついていると考えられる。

最後に $\mathbf{D}_p \Omega_p \gg \nu \Delta \Omega_p$ の場合を検討する。この問題は運動が摂動的ではない際を特徴づける場合でもある。運動方程式6は上の仮定で次の形となる。

$$\frac{\partial \Omega_p}{\partial t} + \mathbf{D}_p \Omega_p = \alpha g \frac{\partial C_p}{\partial x} \quad (22)$$

上式を変数分離で解くとする。右辺の C_p は $\mathbf{D}_p \Omega_p$ と同一の時間依存性を有するものと仮定し、 Ω_p , \mathbf{u}_p , C_p をそれぞれ次の形におく。

$$(\Omega_p, \mathbf{u}_p) = (f_\alpha(x, z), f_{\mathbf{u}}(x, z))h(t) \quad (23)$$

$$C_p = g(x, z)h^2(t) \quad (24)$$

この結果 f, g は決まらないが, $h(t)$ の関数形は次のように決まる。

$$h(t) = 1/(at+b) \quad a, b \text{ constants} \quad (25)$$

注目変数 t の関数がきまったので, ふたたび対流物質移動速度を考えると

$$N = (wC)|_{z=0} = C^*F(\alpha, x, z)|_{z=0} \frac{1}{at+b} \quad (26)$$

となり, a, b は不明であるが, 条件がみたされると移動速度 N の逆数は時間 t と直線関係にあると推論出来る。なお $D_p\Omega_p \approx \nu\Delta\Omega_p$ の時には中間的挙動をとることが予想される。

以上の取扱は \mathbf{u}_i が零でなくても Ω_i が一定値をとるような流れから出発するときにも近似的に適用可能である。

さて以上の問題は, すべて気体を受け入れる溶媒中での溶質の蓄積を考慮に入れていない。換言すれば, 有限溶媒量で非常に長時間経過した状況下では派生対流のためのエネルギー補給が出来なくなるので問題の対象外である。

5. 結論的考察

近似理論ではあるが派生対流が物質移動に及ぼす効果を時間に注目し, 3つの代表例であげた。

H_2S -MEA 系のうち分圧が高い場合 (Fig. 2) は $D_p\Omega_p \ll \nu\Delta\Omega_p$ の分類にあてはまるものと考えられる。実験データはかなりのバラツキを示しているが, 特に振幅の激しいのは初期の接触時間であり, その後一定値 (定常移動) に接近する。MEA_{aq} は濃度が高くなると粘性も大きくなり, 近似的に $C^*/\nu = \text{const}$ となるものと思われる。なお溶質の供給が多くて, 激しい運動が継続するときには実質的に完全混合になっていると考えてよいと思われる (Fig. 9)。派生運動のある種のを攪拌の r. p. m. に対応させて検討した研究¹⁰⁾はこの強い現象に注目していたものと考えられる。

遷移点は必ずしも明らかでないが, 分圧が低くなり, 供給される H_2S 量が少なくなった場合 (Fig. 3, 4) には運動も全領域にわたり大きな値で存在することが出来ず, $D_p\Omega_p \gg \nu\Delta\Omega_p$ 型に移行して行くものと考えられる。ただし後述のように MEA の粘性は KOH_{aq} より高いにもかかわらず, 両者が同一の傾向を示していることから MEA では $D_p\Omega_p \gg \nu\Delta\Omega_p$ の条件は $D_p\Omega_p \gg \Delta\Omega_p$ となるような渦度分布を形成していることも考えられる。

CO_2 -KOH 系は ν が小さいので十分な溶質供給がある場合には, 溶媒濃度が小さくても, $D_p\Omega_p \gg \nu\Delta\Omega_p$ 型となる。なお運動の減衰状態 (勾配) は液深の効果を受ける。この時間依存性, 液深依存性を Fig. 10 に示した。当然のことであろうが, 液深が浅いと運動は短時間しか継続せず, 液深の増加と共に, 定常物質移動状態とみなせるようになる。

CO_2 -MEA 系は CO_2 -KOH 系より粘度増加の分だけ減衰が大きい (Fig. 11) が液深の効果についてはほぼ類似の効果を示している。

最後に今まで時間依存性の合理的解釈が出来なかったアンモニア水溶液からのアンモニア放散*

* アンモニア水溶液はアンモニアを放散することで密度が増加する。

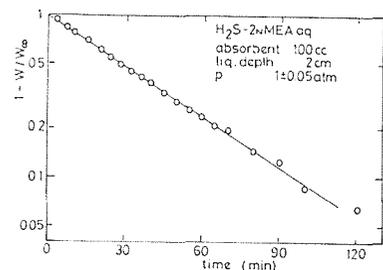


Fig. 9 Almost complete mixing appeared in H_2S -MEA_{aq} contact

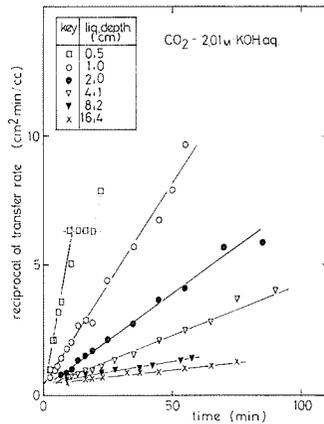


Fig. 10 Effect of liquid depth for $\text{CO}_2\text{-KOH}_{\text{aq}}$

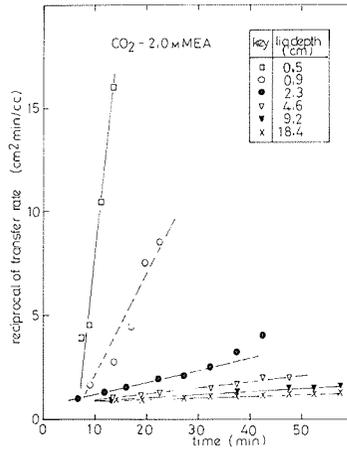


Fig. 11 Effect of liquid depth for $\text{CO}_2\text{-MEA}_{\text{aq}}$

実験の結果も物質移動速度の逆数が時間と一次の関係にあるとして説明出来ることを述べる。

実験条件は吸収の場合と異なり、気相抵抗が問題になると思われるので、これを省略するために気相（空気）を攪拌状態にしてある。また気相はアンモニアからみると明らかに有限領域であり、アンモニアの蓄積は時間的にすぐ問題となる。そこで上記の速度、時間関係を次のように修正した。

$$N = \frac{C^* - kW}{at + b} \quad \text{where} \quad W = \int_0^t N dt \quad (27)$$

上式を t で微分し、解き直すことで W は次の形となる。

$$W = \int_0^t N dt = K' \left\{ \left(t + \frac{b}{a} \right)^{-k/a} - \left(\frac{b}{a} \right)^{-k/a} \right\} \quad k, K' \cdot \text{constants} \quad (28)$$

Fig. 12 はこれら定数をデータに合うよう決めた計算値と実験値との関係であるが一応満足出来る一致を示していると思われる。

以上の諸結果より、物質移動速度の時間依存性を調べることで派生対流の様子を整理することがかなり可能であると結論出来る。また移動速度の逆数が時間と直線関係になる事実は、強い非定常性がない場合には相当有効であると思われる。

本研究にあたり、実験において伊藤誠二、亀田洋一、葛西潤二の諸氏を始めとして、当研究室からの多くの諸氏の御協力をいただきました。深く謝意を表します。

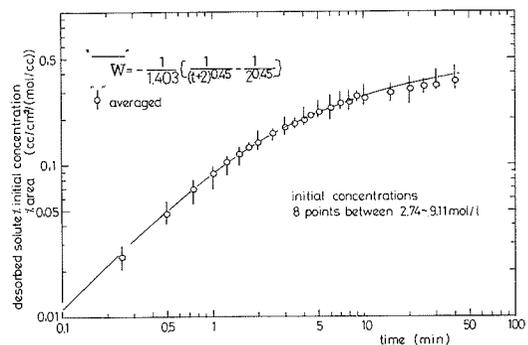


Fig. 12 Desorption of ammonia from its aqueous solutions (23~25°C atm)
(gas phase was agitated at 230-270 r.p.m)

文 献

- 1) Berg, J. C., A. Acrivos and M. Boudart: Evaporative convection, *Adv. in Chem. Eng.*, 6 (1966), pp 61-123, Academic Press.

- 2) Blair, L. M. and J. A. Quinn: The onset of cellular convection in a fluid layer with time-dependent density gradients, *J. Fluid Mech.* 10(1969), pp 385–400
- 3) Brian, P. L. T., J. E. Vivian and S. T. Mayr: Cellular convection in desorbing surface tension lowering solutes from water, *Ind. Chem. Eng. Fundam.* 10(1971), pp 75–83
- 4) Burnett, Jr, J. C. and D. M. Himmelblau; The effect of surface active agents on interphase mass transfer, *A. I. Ch. E. Journal*, 16(1970), pp 185–193
- 5) Chandrasekhar, S.; *Hydrodynamic and hydromagnetic stability* (1970), Oxford Univ.
- 6) Imaishi, N and K. Fujinawa: Theoretical study of the stability of two fluid layers, *J. of Chem. Eng. Japan*, 7(1974), pp 81–87
- 7) Javdani, K.: Mass transfer with buoyancy driven convective cells. *Chem. Eng. Journal*, 11(1976), pp 1–5
- 8) Kayser, W. V. and J. C. Berg.: Spontaneous convection in the vicinity of liquid meniscuses, *Ind. Chem. Eng. Fundam.*, 10(1971), pp 526–529
- 9) Leontiev, A. I. and A. G. Kirdyashkin: Experimental study of flow patterns and temperature fields in horizontal free convection liquid layers, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 11 (1968), pp 1461–1466
- 10) Linde, H. and K. Winkler: Über den Nachweis und die Wirkung der hydrodynamischen Stabilität einer fluiden Phasengrenze beim Stoffübergang, *Z. phys. Chem*, 225(1964), pp 223–233
- 11) Nield, D. A.: Surface tension and buoyancy effects in cellular convection, *J. Fluid Mech.*, 19(1964), pp 341–352
- 12) Nielsen, R. C. and R. H. Sabersky: Transient heat transfer in Bénard convection, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 16(1973), pp 2407–2420
- 13) Pearson, J. R. A.: On convection cells induced by surface tension, *J. Fluid Mech.*, 4(1958), pp 489–500
- 14) Rossby, H. T.: A study of Bénard convection with and without rotation, *J. Fluid Mech.*, 36(1969), pp 309–335
- 15) 柴田俊春, 伊藤誠二, 久郷昌夫: 気液間物質移動の派生効果について, 化学工学協会第38年会(東京) 要旨集 (1973) c 310
- 16) Sternling, C. V. and L. E. Scriven: Interfacial turbulence *A. I. Ch. E. Journal*, 5(1959), pp 514–523
- 17) Thomas, W. J., R. Khanna and E. W. Palmer: Physical absorption into a pool of liquid *Chem. Eng. J.*, 3(1972), pp 112–120
- 18) Thomas, W. J., R. Khanna and E. W. Palmer: Convective disturbances in static liquid pools, *Chem. Eng. J.*, 6(1973), pp 165–179
- 19) Thomas, W. J. and E. Mck. Nicholl: Interfacial turbulence accompanying absorption with reaction, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 47(1969), pp T 325–T331