

# 水溶液のCO<sub>2</sub>ガスの吸収および放散に関する研究

中村正憲\* 原田和之\*\* 小島鮎美\*\*\* 樋口敏三\*\*\*\*

## A Study of CO<sub>2</sub> Gas Absorption into and Desorption from Aqueous Solution

Masanori NAKAMURA \* Kazuyuki HARADA \*\* Ayumi KOJIMA \*\*\* Binzo HIGUCHI \*\*\*\*

In this paper the absorption rate and the desorption rate of CO<sub>2</sub> gas by simultaneous measurement of pH and CO<sub>2</sub> concentration in HCl and NaOH aqueous solution were studied by blowing CO<sub>2</sub> gas and N<sub>2</sub> gas through an upward vertical glass nozzle.

The results are summarized as follows.

- (1) In the case of CO<sub>2</sub> gas absorption into NaOH aqueous solution, the reaction of CO<sub>2</sub> and OH<sup>-</sup> ion was considered as pseudo first order irreversible reaction while CO<sub>2</sub> concentration was maintained at zero. The values of activation energies of the apparent absorption rate,  $(S/V)k_L^*$ , in NaOH aqueous solution and  $(S/V)k_L$  in HCl aqueous solution were found to be 17.7kJ/mol and similar 12.3kJ/mol, respectively. A linear relationship was found between  $(S/V)k_L^*$ , which was 1.9 times as much as  $(S/V)k_L$ , and CO<sub>2</sub> gas flow. It seems that the process of mass transfer in liquid film was the rate determining step in this reaction.
- (2) In the case of desorption from NaOH aqueous solution, the apparent desorption rate,  $(S/V)k_L$ , was equal to that from HCl solution, even though added NaOH quantity was varied in the range of CO<sub>2</sub> relative concentration above 10%. The value of activation energy of  $(S/V)k_L$  in NaOH aqueous solution was 11.9kJ/mol and as much as 13.8kJ/mol in HCl aqueous solution. A linear relationship between  $(S/V)k_L$  and N<sub>2</sub> gas flow were found. It seems that the process of mass transfer in liquid film was the rate determining step in this reaction.
- (3) On the basis of the above, the absorption and desorption rate equations of CO<sub>2</sub> gas into and from HCl and NaOH aqueous solution were obtained and the time variations of pH and CO<sub>2</sub> concentration in those solutions were calculated. Since the calculated values of pH and CO<sub>2</sub> concentration coincided fairly well with the experimental values, it proves that these equations are valid.
- (4) By calculating time variation of total CO<sub>2</sub>, [CO<sub>2</sub>]<sub>t</sub>, it was found that the use of NaOH aqueous solution was more ideal than the use of HCl aqueous solution in the case of CO<sub>2</sub> gas absorption, and that there were no differences between the use of HCl aqueous solution and the use of NaOH aqueous solution in the case of CO<sub>2</sub> gas desorption.

### 1. 結 言

水溶液中へのCO<sub>2</sub>ガスの吸収反応は、硫酸あるいは硝酸を工業的に製造する場合に使用される酸素ガス中の不純物であるCO<sub>2</sub>ガスの除去等と関連して重要であり、従来から種々研究されている。

例えば、Pinsentらは、pHが9.8から10.6のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub>緩衝溶液を用いて、またpHが7.5のK<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>緩衝溶液を用いてCO<sub>2</sub>ガスの圧力変化あるいは反応熱を測定することによって求めた反応速度定数を報告している<sup>(1),(2)</sup>。しかし、これらの溶液の吸収反応は、(i)水溶液中へのCO<sub>2</sub>ガスの溶解過程と(ii)溶解したCO<sub>2</sub>とアルカリ水溶液の化学反応の逐次過程からなる化学吸収である。この後者のアルカリ水溶液とCO<sub>2</sub>ガスの化学反応が非常に速いため、反応条

件によっては、前者の溶解過程がCO<sub>2</sub>ガスの吸収反応の律速過程となる。この場合、CO<sub>2</sub>ガスの吸収速度はCO<sub>2</sub>ガスとアルカリ水溶液との接触面積、すなわち気液界面の面積の影響を受ける。そこで、Robertsらは0.4から1.2mol/dm<sup>3</sup>のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub>緩衝溶液中へのCO<sub>2</sub>ガスの吸収速度を濡れ壁塔を用いて測定し、反応を伴う場合の液境膜物質移動係数を報告している<sup>(3)</sup>。さらに、アルカリ水溶液とCO<sub>2</sub>ガスの化学反応が非常に速いことから、転炉等における吹込み精錬のモデルとしても採用され、吹込み条件と有効気液界面面積の関係についての研究も報告されており、稲田らは0.10mol/dm<sup>3</sup>のNaOH水溶液にCO<sub>2</sub>ガスを吹込み、そのpHの経時変化を測定することによって吹込み条件と有効気液界面面積の関係について<sup>(4)</sup>、また同様の方法でFukunakaらは0.01から0.3mol/dm<sup>3</sup>のNaOH水溶液で気泡の平均径を求めることによって得た液境膜物質移動係数の値<sup>(5)</sup>を報告している。一方、CO<sub>2</sub>ガスは地球温暖化の原因物質であり、その固定除去が緊急の課題であることから、近年、電力業界や鉄鋼業界においてはCO<sub>2</sub>ガスの回収がコスト的に有利な各種アミン水溶液への吸収除去に関する研究も積極的に行われ、種々報告されている<sup>(6)</sup>。

\* 専攻科(機械・制御システム工学専攻)

\*\* 本校専攻科卒業生(現 ㈱)ヨウテック)

\*\*\* 本校卒業生(現 岡山大学理学部物理学科)

\*\*\*\* 電子制御工学科

平成11年8月31日受理

しかし、これらの吸収反応はCO<sub>2</sub>とアルカリ水溶液の中和反応であるため、反応の進行に伴って液のpHが低下し、その低下に伴い反応速度も低下し、さらにCO<sub>2</sub>ガスの吸収速度も低下すると考えられる。したがって、これらの種々のアルカリ水溶液による吸収速度の相違を直接的に比較することは困難である。また、水溶液中へ吸収したCO<sub>2</sub>ガスの除去を検討する場合には、その放散速度も重要であるが、それに関する報告もほとんど見あたらない。

そこで、本研究では、ガラス製垂直上向きノズルを通じて水溶液中にCO<sub>2</sub>ガスおよびN<sub>2</sub>ガスを吹き込み、ガス吹き込み途上の液のpHと液中のCO<sub>2</sub>濃度の同時測定を行うことにより、水溶液のCO<sub>2</sub>ガスの吸収速度および放散速度について実験的研究を行うこととした。まず、CO<sub>2</sub>と化学反応を生じないHCl水溶液を用いて、液のpH、温度、ガス流量の条件を変化させて吸収速度および放散速度の相違について検討を行った。つぎに

CO<sub>2</sub>ガス吸収剤として比較的良好に採用されるCO<sub>2</sub>と化学反応を生ずるNaOH水溶液を用いて、NaOHの添加濃度、温度、ガス流量の条件を変化させて吸収速度および放散速度の相違について検討を行った。また、それらの検討結果に基づいて作成した水溶液中へのCO<sub>2</sub>ガスの吸収速度式および放散速度式を用いて数値計算を行い、得られた計算結果と実験結果を比較し、それらの速度式の妥当性の検討を行うとともに、さらにCO<sub>2</sub>ガスの吸収および放散におけるそれら2種類の水溶液の有効性の検討を行った。

## 2. 実験装置および方法

### 2.1 実験装置

本研究に用いた実験装置の概略をFig. 1に示す。

同図に示すように、高純度のN<sub>2</sub>ガスおよびCO<sub>2</sub>ガスはそれぞれボンベ(A)から供給され、水銀圧力計(C)および毛细管流量计(D)によって所定圧力および所定流量に調整された後混合され、加湿器(E)を経て、先端に内径0.5mm、長さ3mmのオリフィスが融着されたガラス製垂直上向きノズル(G)から、反応槽(K)内の試料水溶液中に吹き込まれる。反応槽は容量1dm<sup>3</sup>の摺り合せ蓋付きの円筒型ガラス容器で、その本体寸法は内径114mm、高さ125mmである。またその蓋にはノズル、温度計(F)、pH測定用複合ガラス電極(I)、CO<sub>2</sub>電極(H)および還流冷却器(J)を取り付けるための5個の孔が設けられている。試料水溶液のpHおよびCO<sub>2</sub>濃度の測定は、複合ガラス電極を接続した東亜電波工業(株)製HM5S形pHメータ(N)およびCO<sub>2</sub>電極に接続した東亜電波工業(株)製IM-IE形起電力計(M)を用いた。なお、それらの値を連続的に測定するためにそれぞれ日本電子科学(株)製U-228形卓上型自動平衡記録計(O)を接続して用いた。

### 2.2 実験方法

HCl溶液を添加して液のpHを所定値に調節した1dm<sup>3</sup>の試料水溶液および所定量のNaOHを添加した1dm<sup>3</sup>の試料水溶

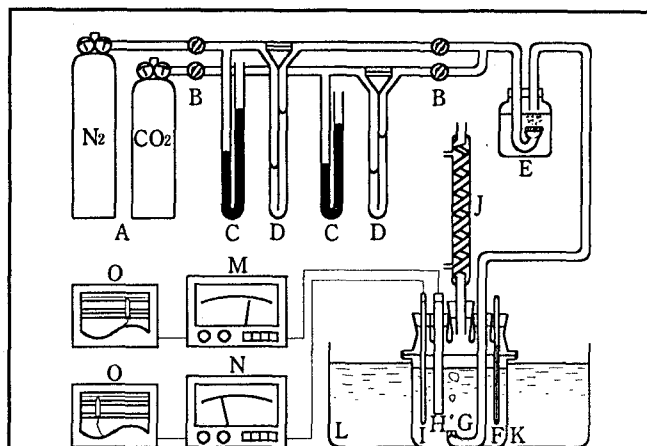


Fig.1 Experimental arrangement

(A)gas cylinder, (B)valve, (C)manometer, (D)capillary flowmeter, (E)humidifier, (F)thermometer, (G)nozzle, (H)CO<sub>2</sub> electrode, (I)combined glass electrode, (J)reflux condenser, (K)reaction vessel, (L)thermostat, (M)mV meter, (N)pH meter, (O)recorder

液は、あらかじめN<sub>2</sub>ガスを吹き込むことによって、液中のCO<sub>2</sub>を除去した。つぎに液中のCO<sub>2</sub>濃度が十分低値を示しており、液のpHおよび温度も一定値で安定していることを確認した後にN<sub>2</sub>ガスの吹き込みを停止し、所定圧力、所定流量のCO<sub>2</sub>ガスをノズルから試料水溶液に吹き込むことにより、吸収実験を開始した。また、放散実験は、吸収実験による試料水溶液中のCO<sub>2</sub>濃度が十分飽和濃度に達した後に、CO<sub>2</sub>ガスの吹き込みを停止し、N<sub>2</sub>ガスを試料水溶液に吹き込むことによって開始した。CO<sub>2</sub>ガスおよびN<sub>2</sub>ガス吹き込み途上の試料水溶液のpHおよびCO<sub>2</sub>濃度は、pHメータおよび起電力計に接続した卓上型自動平衡記録計で連続的に測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 吸収実験結果

HCl水溶液およびNaOH水溶液を用いて、液のpH、NaOHの添加濃度、試料水溶液の温度およびCO<sub>2</sub>ガスの流量を変化させてCO<sub>2</sub>ガスの吸収実験を行った。以下にCO<sub>2</sub>ガスの吸収速度に及ぼすそれらの因子の影響について述べる。

#### 3.1.1 添加濃度の影響

吸収実験結果の一例として、HClを添加して液のpHを3に調整したCO<sub>2</sub>と化学反応を生じない水溶液と0.1molのNaOHを添加したCO<sub>2</sub>と化学反応を生じる水溶液の液のpHおよび液中のCO<sub>2</sub>濃度 [CO<sub>2</sub>]とCO<sub>2</sub>の飽和濃度 [CO<sub>2</sub>]<sub>s</sub>の比であるCO<sub>2</sub>の相対濃度 [CO<sub>2</sub>]/[CO<sub>2</sub>]<sub>s</sub>の経時変化をFig. 2に示した。なお液温は298K、CO<sub>2</sub>ガス流量は1.28×10<sup>-5</sup>m<sup>3</sup>/sの一定に保った。

#### (1) 化学反応を生じない場合

Fig. 2に見られるように、HClを添加して液のpHを3に調整した水溶液の場合には、CO<sub>2</sub>ガスの吹き込みによる液中へのCO<sub>2</sub>の溶解によってH<sup>+</sup>イオンあるいはOH<sup>-</sup>イオンが関与する反応

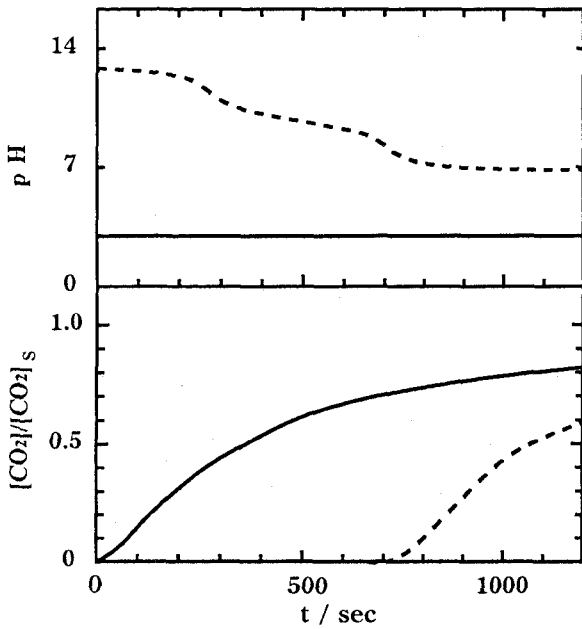


Fig. 2 Time variation of pH and  $[CO_2]/[CO_2]_s$  by  $CO_2$  bubbling ( $V=1.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , Temp.=298K)

— pH3 added HCl soln.  
 - - - - NaOH 0.1mol·dm<sup>3</sup>

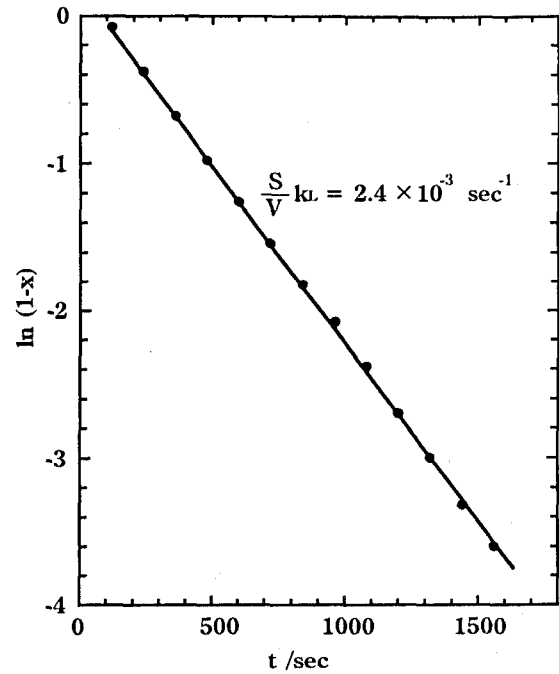


Fig. 3 Plots of  $\ln(1-x)$  vs.  $t$  ( $pH3, V=1.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , Temp.=298K)

が起こらないため、液のpH変化は認められなかった。一方、CO<sub>2</sub>の相対濃度は、CO<sub>2</sub>ガスの吹込み開始直後から急激に上昇し、やがて実験開始後約3000秒でほぼ一定となり、飽和濃度に達した。

このようなCO<sub>2</sub>と化学反応を生じない水溶液へのCO<sub>2</sub>ガスの吸収、すなわち物理吸収の場合のCO<sub>2</sub>ガスの吸収は、(i)CO<sub>2</sub>ガスの溶解過程と(ii)溶解したCO<sub>2</sub>の液境膜内の物質移動の過程からなる。それらのうち、後者の液側境膜内の物質移動を律速段階と仮定すると、水溶液中へのCO<sub>2</sub>ガスの吸収速度式は次式(1)で表される。

$$V \frac{d[CO_2]}{dt} = Sk_L([CO_2]_s - [CO_2]) \quad (1)$$

ただし、Vは試料水溶液の体積を、Sは気液界面面積をまた $k_L$ は液境膜物質移動係数を表す。いま、 $[CO_2]/[CO_2]_s = x$ として式(1)を解くと次式(2)が得られる。

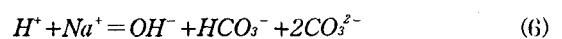
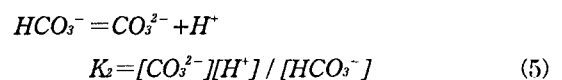
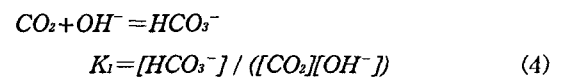
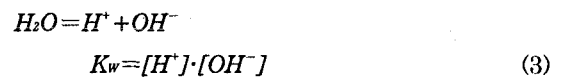
$$\ln(1-x) = -(S/V)k_L t \quad (2)$$

したがって、 $\ln(1-x)$ と時間 $t$ の間に直線関係のあることが分かる。そこで $\ln(1-x)$ の値を時間 $t$ に対してプロットしたものをFig. 3に示した。同図に見られるように、 $\ln(1-x)$ と時間 $t$ の間に直線関係が認められた。HCl溶液を添加した水溶液を用いた吸収実験は液のpHを1, 2, 3および4の4水準に変えて行ったが、液のpHが1, 2および4の水溶液の場合もpH3の場合と同様に良好な直線関係が認められた。したがって、このpH範囲では液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた。また、これらの直線の傾きから見かけの放散速度 $(S/V)k_L$ の値を求めたが、pHが1, 2, 3および4の場合、それぞれ $2.43 \times 10^{-3}$ ,  $2.36 \times 10^{-3}$ ,  $2.36 \times 10^{-3}$ および $2.43 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ とほぼ同

じ値となり、このpH範囲では液境膜内の物質移動が律速段階である物理吸収であると考えられた。

## (2) 化学反応を伴う場合

Fig. 2に見られるように、CO<sub>2</sub>と化学反応を生ずるNaOH水溶液の場合はCO<sub>2</sub>ガスの吹込み開始前の液のpHは約12.9の値を示した。これは添加したNaOHが試薬の段階あるいは実験準備段階で空気中のCO<sub>2</sub>と反応し、本来期待されるpH13よりやや低値を示したと考えられる。CO<sub>2</sub>ガスを吹き込んで吸収実験を開始したが、CO<sub>2</sub>ガスの吹き込みに伴い、液のpHは凹凸のある特徴的な傾向を示して低下し、やがてpH約7の一定値を示した。一方、CO<sub>2</sub>の相対濃度は、液のpHが9前後から上昇を開始し、やがて飽和濃度に達した。NaOH水溶液にCO<sub>2</sub>ガスを吹き込んだ場合のmass balanceの式および電気的中性の式は式(3)~(6)で表される<sup>7)</sup>。



ただし、298Kで $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$ ,  $K_1 = 10^{7.65} \text{ dm}^3/\text{mol}$  また  $K_2 = 10^{-10.33} \text{ mol}/\text{dm}^3$  である。

したがって、上式を解くことによって液のpHと液中の全炭酸量 $[CO_2]_T$ 、すなわちCO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の合計量の関係が求まることが分かる。

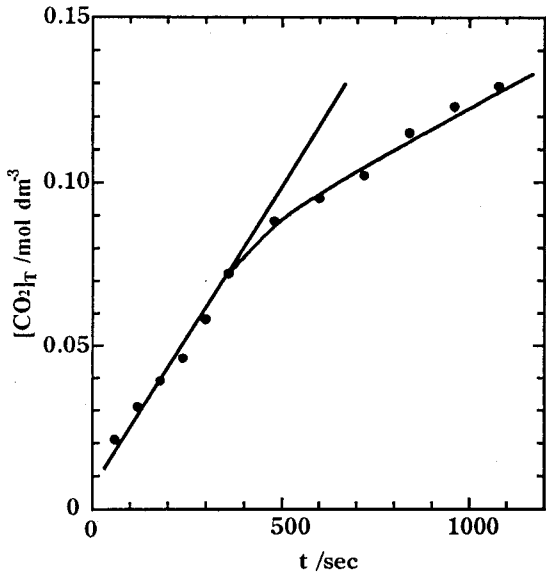


Fig. 4 Relationship between  $[CO_2]_r$  and  $t$   
 ([NaOH]= $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $V=1.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , Temp.=298K)

そこで、実験中の所定時間 $t$ における液のpHから全炭酸量を求め、それを時間 $t$ に対してプロットすることにより、Fig. 4を得た。

同図に見られるように、 $CO_2$ ガス吹込み開始直後の約300~400秒間の比較的短い期間では、ほぼ良好な直線関係が認められることが分かる。一方、この間の $CO_2$ 濃度はほぼ零であることから、吸収された $CO_2$ は $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ の形で存在すると考えられ、次の関係が成立する。

$$V \frac{d[CO_2]_r}{dt} = Sk_L^* [CO_2]_s \quad (7)$$

すなわち、式(7)を積分することにより次式(8)が得られる。

$$[CO_2]_r = \frac{S}{V} k_L^* [CO_2]_s t \quad (8)$$

したがって、全炭酸量 $[CO_2]_r$ と時間 $t$ の間には直線関係があることが分かる。また、その直線の傾きを $CO_2$ の飽和濃度 $[CO_2]_s$

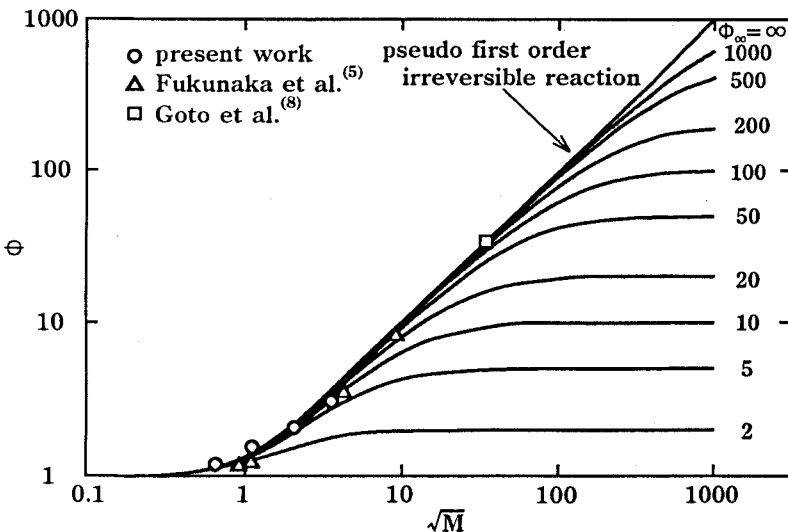


Fig. 5 Enhancement factor

= $3.39 \times 10^{-2} \text{ mol} / \text{dm}^3$ で割ることによって見かけの吸収速度 $(S/V)k_L^*$ が求まる。なお、この場合の $(S/V)k_L^*$ の値は、先ほどの直線関係が認められた範囲の平均のpHでの値とした。ただし、 $k_L^*$ は化学反応を伴う場合の液境膜物質移動係数を表す。

求めた化学反応を伴う場合の見かけの吸収速度 $(S/V)k_L^*$ を化学反応を生じない場合の見かけの吸収速度 $(S/V)k_L$ で割ることにより、式(9)で定義させる反応係数 $\Phi$ を求めた。

$$\Phi = \frac{k_L^*}{k_L} = \frac{\frac{S}{V} k_L^*}{\frac{S}{V} k_L} \quad (9)$$

ただし、本研究では試料水溶液のNaOHの添加濃度を0.01, 0.03, 0.1および $0.3 \text{ mol} / \text{dm}^3$ の4水準に変化させて実験を行ったが、これらの反応係数 $\Phi$ を式(10)で示されるパラメータ $\sqrt{M}$ に対してプロットしたものをFig. 5に示した。

$$\sqrt{M} = \frac{\sqrt{k[OH^-]D_{CO_2}}}{k_L} \quad (10)$$

また、同図にはFukunaka<sup>(5)</sup>および後藤<sup>(6)</sup>の反応係数の値も併せて示した。なお、計算にあたっては反応速度定数の値として $k=9,000 \text{ l} / \text{mol} \cdot \text{s}$ の値<sup>(2)</sup>を、拡散係数の値として $D_{CO_2}=1.97 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$ の値<sup>(9)</sup>を、さらに液境膜物質移動係数の値として $k_L=0.03 \text{ cm} / \text{s}$ の一般的な値<sup>(9)</sup>を用いた。なお、 $OH^-$ イオン濃度である $[OH^-]$ は本実験の値を用いた。

また、式(11)で示されるVan Krevelenらによって提案される境膜説に準拠した二次瞬間不可逆反応の場合の反応係数 $\Phi$ の近似曲線<sup>(10)</sup>も併せて同図に示した。

$$\Phi = \frac{\sqrt{M(\Phi_\infty - \Phi)} / (\Phi_\infty - 1)}{\tanh \sqrt{M(\Phi_\infty - \Phi)} / (\Phi_\infty - 1)} \quad (11)$$

$$\Phi_\infty = 1 + \frac{[OH^-]_L}{\nu [CO_2]_i} \quad (12)$$

ただし、式(11)の $\Phi_\infty$ は式(12)で与えられ、 $\nu$ は反応面での $[OH^-] / [CO_2]$ の化学量論比を表し、 $[OH^-]_L$ は液相内の $OH^-$ イオン濃度をまた $[CO_2]_i$ は気液界面での $CO_2$ 濃度を表す。なお、 $\Phi_\infty = \infty$ のとき、式(11)の反応係数 $\Phi$ は式(13)で示される境膜説を用いた擬一次不可逆反応の反応係数と一致する。

$$\Phi = \frac{\sqrt{M}}{\tanh \sqrt{M}} \quad (13)$$

同図に見られるように、本実験のNaOHの濃度範囲では、 $CO_2$ 濃度が零の期間では、液中に溶解した $CO_2$ と $OH^-$ イオンの反応が液境膜内の擬一次不可逆反応であると考えられた。

### 3.1.2 温度の影響

HCl水溶液およびNaOH水溶液の液温を278, 288, 298, 308および $323 \text{ K}$ の5水準に変化させて $CO_2$ ガスの吸収実験を行った。なお、HCl水溶液のpHは

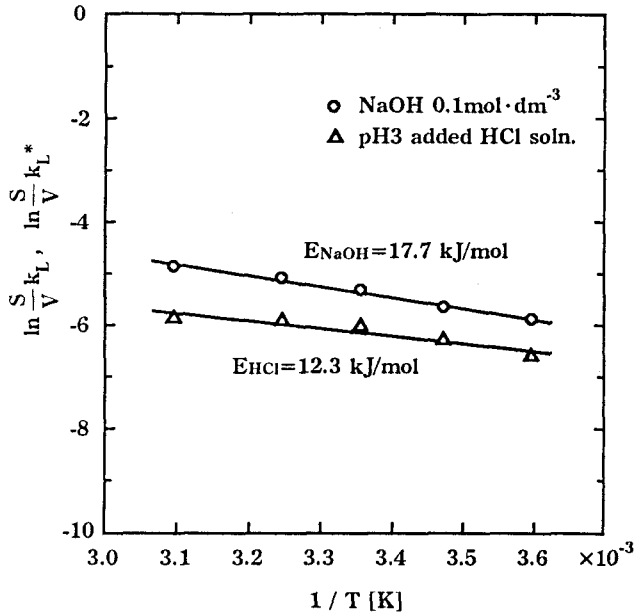


Fig. 6 Arrhenius plot

3, NaOHの添加濃度は0.1mol/dm<sup>3</sup>, CO<sub>2</sub>ガス流量は1.28 × 10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>/sの一定とした。

3.1.1(1) 化学反応を生じない場合で述べた方法で求めた化学反応を生じない場合の見かけの吸収速度(S/V)k<sub>L</sub>および化学反応を伴う場合の見かけの吸収速度(S/V)k<sub>L</sub>\*の温度依存性を調べるために、Fig. 6に示すアレニウス・プロットを行った。

同図に見られるように、化学反応を生じないHCl水溶液の場合の見かけの吸収速度(S/V)k<sub>L</sub>の活性化エネルギーの値として12.3kJ/molの値が、また化学反応を伴う場合のNaOH水溶液の場合の見かけの吸収速度(S/V)k<sub>L</sub>\*の活性化エネルギーの値として17.7kJ/molの値が得られた。これらの値は何れも液境膜内の物質移動速度の温度依存性を示す値として妥当な値と考えられた。

3.1.3 流量の影響

HCl水溶液およびNaOH水溶液のCO<sub>2</sub>ガス流量を0.64, 0.96, 1.28, 1.92および2.57 × 10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>/sの5水準に変化させてCO<sub>2</sub>ガスの吸収実験を行った。なお、HCl水溶液のpHは3,

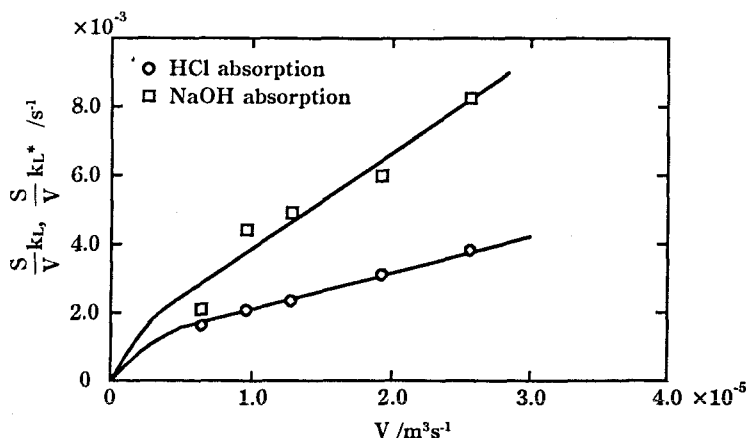


Fig. 7 Plots of (S/V)k<sub>L</sub> and (S/V)k<sub>L</sub>\* vs. V

NaOHの添加濃度は0.1mol/dm<sup>3</sup>, 液温は298Kの一定とした。

HCl水溶液およびNaOH水溶液の見かけの吸収速度(S/V)k<sub>L</sub>および(S/V)k<sub>L</sub>\*の値をCO<sub>2</sub>ガス流量に対してプロットしたものをFig. 7に示した。

同図に見られるように、HCl水溶液およびNaOH水溶液の何れの場合も見かけの吸収速度とCO<sub>2</sub>ガス流量の間には直線関係が得られた。このことから、NaOH水溶液およびHCl水溶液へのCO<sub>2</sub>ガスの吸収は何れも液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた。

なお、NaOH水溶液の場合の見かけの吸収速度の値はHCl水溶液の場合のその1.9倍の比例関係が認められた。一方、何れのCO<sub>2</sub>ガス流量においてもCO<sub>2</sub>ガス吹込み開始直後の比較的短い期間では、全炭酸量[CO<sub>2</sub>]<sub>T</sub>と時間tの間には3.1.1(2) 化学反応を伴う場合で述べた直線関係が認められ、直線関係が認められた範囲の平均のpHは12.2前後となった。このpHを用いて、式(10)に示したパラメータ√Mを求めると1.76の値が得られ、さらにこの値を用いて、式(13)に示した擬一次不可逆反応の反応係数Φを求めると1.87の値が得られた。これらのことから、HCl水溶液の場合の見かけの吸収速度とNaOH水溶液の場合のその間の比例関係は妥当なものと考えられた。

3.2 放散実験結果

HCl水溶液およびNaOH水溶液を用いて、液のpH, NaOHの添加濃度, 試料水溶液の温度およびN<sub>2</sub>ガスの流量を変えて放散実験を行った。以下にCO<sub>2</sub>ガスの放散速度に及ぼすそれらの因子の影響について述べる。

3.2.1 添加濃度の影響

放散実験結果の一例として、HClを添加して液のpHを3に調整したCO<sub>2</sub>と化学反応を生じない水溶液と0.1molのNaOHを添加してCO<sub>2</sub>と化学反応を生じた水溶液のpHおよび液中のCO<sub>2</sub>の相対濃度の経時変化をFig. 8に示した。なお液温は298K, N<sub>2</sub>ガス流量は2.41 × 10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>/sの一定に保った。

(1) 化学反応を生じない場合

Fig. 8に見られるように、HClを添加して液のpHを3に調整した水溶液の場合は、N<sub>2</sub>ガスの吹き込みによる液からのCO<sub>2</sub>ガスの放散によってH<sup>+</sup>イオンあるいはOH<sup>-</sup>イオンが関与する反応が起こらないため、液のpH変化は認められなかった。一方、CO<sub>2</sub>の相対濃度は、N<sub>2</sub>ガスの吹込み開始直後から急激に減少し、約1000秒で低下は緩やかになり、零に近づいた。

このようなCO<sub>2</sub>と化学反応を生じない水溶液からの放散の場合、液境膜内の物質移動を律速段階と仮定すると、水溶液中からのCO<sub>2</sub>の放散速度式は次式(14)で表される。

$$-V \frac{d[CO_2]}{dt} = Sk_L [CO_2] \quad (14)$$

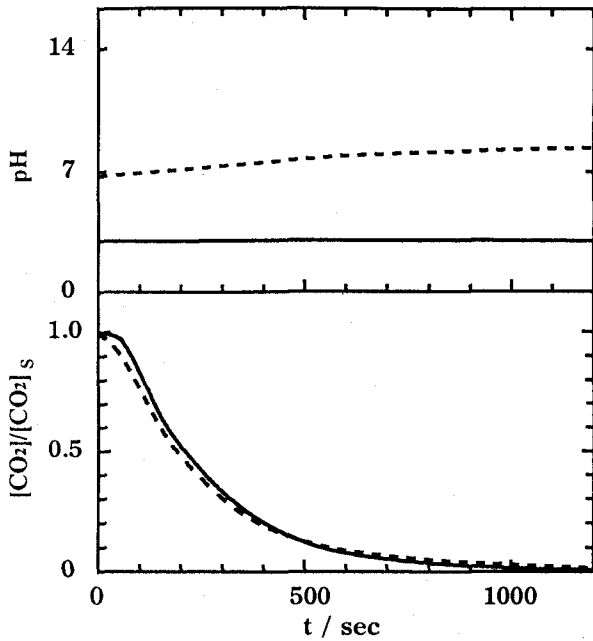


Fig. 8 Time variation of pH and  $[CO_2]/[CO_2]_s$  by  $N_2$  bubbling ( $V=2.41 \times 10^{-5} m^3 s^{-1}$ , Temp.=298K)  
 ——— pH3 added HCl soln.  
 - - - - - NaOH  $0.1 mol \cdot dm^{-3}$

いま,  $[CO_2]/[CO_2]_s = x$ として式(14)を解くと次式(15)が得られる。

$$\ln x = -(S/V)k_L t \quad (15)$$

すなわち  $\ln x$ と時間  $t$ の間には吸収の場合と同様に、直線関係のあることが分かる。そこで、 $\ln x$ の値を時間  $t$ に対してプロットしたものをFig. 9に示した。

同図に見られるように、 $\ln x$ の値と時間  $t$ の間には終始良好な直線関係が認められた。HCl溶液を添加した水溶液を用いた放散実験は液のpHを1, 2, 3および4の4水準に変えて行ったが、液のpHが1, 2および4の水溶液の場合もpH3の場合と同様に良好な直線関係が認められた。したがって、このpH範囲では液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた。また、これらの直線の傾きから見かけの放散速度  $(S/V)k_L$ の値を求めたが、pHが1, 2, 3および4の場合、それぞれ  $4.21 \times 10^{-3}$ ,  $4.46 \times 10^{-3}$ ,  $4.49 \times 10^{-3}$ および  $4.59 \times 10^{-3} s^{-1}$ とほぼ同じ値となり、見かけの放散速度  $(S/V)k_L$ はpH依存性を示さなかった。

(2) 化学反応を生じた場合

Fig. 8に見られるように、 $[CO_2]$ は $N_2$ ガスの吹込み開始直後から急激に減少し、約1000秒で低下は緩やかになった。液のpHは $N_2$ ガスの吹込み開始直後から徐々に上昇したが約1000秒以後での上昇はさらに緩やかになった。

$CO_2$ と化学反応を生じた水溶液からの放散の場合、液境膜内の物質移動を律速段階と仮定すると、次式(16)で表される。

$$-V \frac{d[CO_2]_r}{dt} = S k_L [CO_2] \quad (16)$$

ただし、 $[CO_2]_r$ は $[CO_2]$ ,  $[HCO_3^-]$ および $[CO_3^{2-}]$ の合計量を

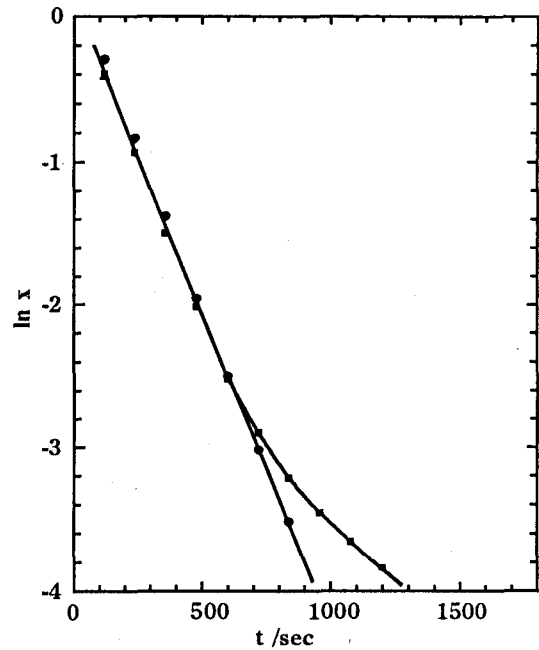


Fig. 9 Plots of  $\ln x$  vs.  $t$   
 ( $V=1.28 \times 10^{-5} m^3 s^{-1}$ , Temp.=298K)  
 —●— pH3 added HCl soln.  
 —■— NaOH  $0.1 mol \cdot dm^{-3}$

表す。これらの諸量と液のpHの関係は式(3)~(6)に示したmass balanceの式および電気的中性の式を用いることによって求まる。そこで、そのようにして求めたそれらの関係をFig. 10に示した。

同図に見られるように、液のpHが8以下、すなわち $[CO_2]/[CO_2]_s$ が約10%以上の範囲では $[HCO_3^-]$ はほぼ一定、また $[CO_3^{2-}]$ はほぼ零の値を示すことが分かる。したがって、 $d[CO_2]_r/dt = d[CO_2]/dt$ と見なすことができるので、式(16)は式

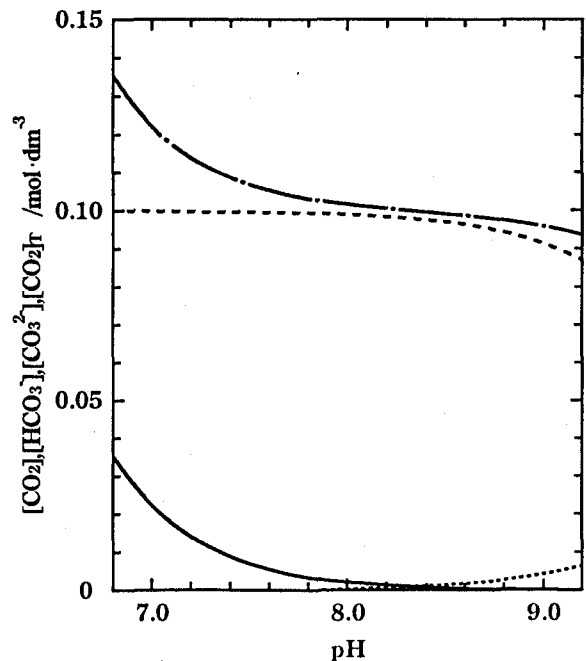


Fig. 10 Effect of pH on  $[CO_2]$ ,  $[HCO_3^-]$ ,  $[CO_3^{2-}]$  and  $[CO_2]_r$  concentration ( $[NaOH]=0.1 mol \cdot dm^{-3}$ , Temp.=298K)  
 — [CO<sub>2</sub>]    ..... [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]  
 - - - [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]    — · — [CO<sub>2</sub>]<sub>r</sub>

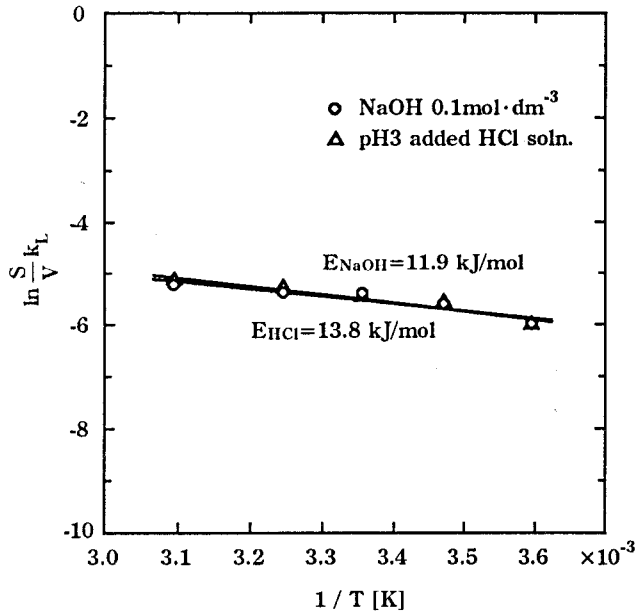
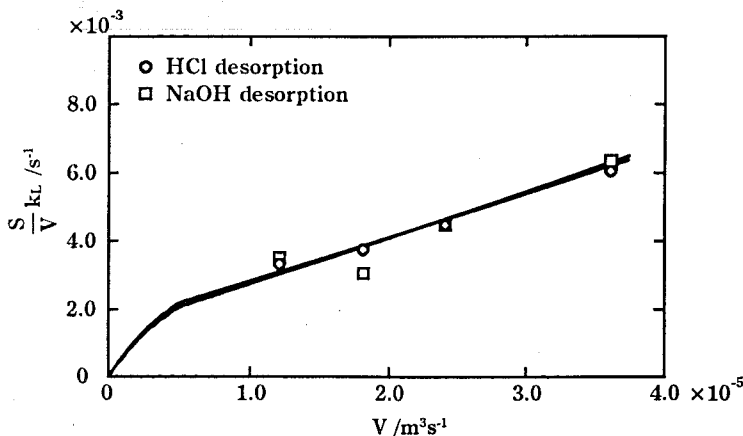


Fig. 11 Arrhenius plot

(14)で表すことができる。そこで、0.1mol/dm<sup>3</sup>のNaOH水溶液からの放散の場合の $\ln x$ の値を時間 $t$ に対してプロットしたものをFig. 9に併せて示した。

同図に見られるように、CO<sub>2</sub>の相対濃度が約10%以下では直線関係から外れるものの約10%以上の範囲では両者の間には直線関係が認められた。また、この直線の傾きは化学反応を生じない水溶液からの放散の場合の傾きとほぼ一致した。これらのことから、反応を生じた溶液からの放散の場合もCO<sub>2</sub>の相対濃度が約10%以上の放散の主たる部分では液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた。

NaOHの添加濃度を変えた放散実験は0.01, 0.03, 0.1および0.3mol/dm<sup>3</sup>の4水準に変化させて行ったが、何れの添加濃度の場合も、Fig. 9に示した0.1mol/dm<sup>3</sup>のNaOH水溶液の場合と同様の傾向が得られた。すなわち、添加濃度の高いものの方が直線からやや早く外れたが、CO<sub>2</sub>の相対濃度が約10%以上の範囲では $\ln x$ の値と時間 $t$ の両者には直線関係が認められた。また、この直線の傾きは化学反応を生じない水溶液からの放散の場合の傾きとほぼ一致した。これらのことから、反応を

Fig. 12 Plots of (S/V)k<sub>L</sub> vs. V

生じたNaOH水溶液からの放散の場合も、CO<sub>2</sub>の相対濃度が約10%以上の放散の主たる部分では液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた。また、これらの直線の傾きから見かけの放散速度 $(S/V)k_L$ の値を求めたが、NaOHの添加濃度が0.01, 0.03, 0.1および0.3mol/dm<sup>3</sup>の場合、それぞれ $4.48 \times 10^{-3}$ ,  $4.35 \times 10^{-3}$ ,  $4.49 \times 10^{-3}$ および $4.08 \times 10^{-3}$ s<sup>-1</sup>と化学反応を生じない水溶液の見かけの放散速度の値とほぼ一致した。

### 3.2.2 温度の影響

HCl水溶液およびNaOH水溶液の液温を278, 288, 298, 308および323Kの5水準に変化させてCO<sub>2</sub>ガスの放散実験を行った。なお、HCl水溶液のpHは3, NaOHの添加濃度は0.1mol/dm<sup>3</sup>, N<sub>2</sub>ガス流量は $2.41 \times 10^{-5}$ m<sup>3</sup>/sの一定とした。

化学反応を生じない場合の見かけの放散速度 $(S/V)k_L$ および化学反応を生じた場合の見かけの放散速度 $(S/V)k_L$ の温度依存性を調べるために、Fig. 11に示すアレニウス・プロットを行った。

同図に示したように、化学反応を生じないHCl水溶液の場合の見かけの放散速度 $(S/V)k_L$ の活性化エネルギーの値として13.8kJ/molの値が、また化学反応を生じたNaOH水溶液の場合の見かけの放散速度 $(S/V)k_L$ の活性化エネルギーの値として11.9kJ/molの値が得られた。これらの値は何れも液境膜内の物質移動速度の温度依存性を示す値として妥当な値と考えられた。

### 3.2.3 流量の影響

HCl水溶液およびNaOH水溶液のN<sub>2</sub>ガス流量を1.21, 1.81, 2.41および $3.62 \times 10^{-5}$ m<sup>3</sup>/sの4水準に変化させてCO<sub>2</sub>ガスの放散実験を行った。なお、HCl水溶液のpHは3, NaOHの添加濃度は0.1mol/dm<sup>3</sup>, 液温は298Kの一定とした。

HCl水溶液およびNaOH水溶液の見かけの放散速度 $(S/V)k_L$ の値をN<sub>2</sub>ガス流量に対してプロットしたものをFig. 12に示した。

同図に見られるように、HCl水溶液およびNaOH水溶液の何れの場合も見かけの放散速度とN<sub>2</sub>ガス流量の間には直線関係が得られ、また何れの流量の場合でもNaOH水溶液とHCl水溶液の見かけの放散速度の値はほぼ一致した。このことから、NaOH水溶液およびHCl水溶液からのCO<sub>2</sub>ガスの放散は何れの場合も液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた。

## 3.3 吸収速度および放散速度に関する検討

### 3.3.1 吸収速度

#### (1) 化学反応を生じない場合

HClを添加して液のpHを3に調整した水溶液の場合、3.1.1(1)化学反応を生じない場合で述べたように、CO<sub>2</sub>ガスの水溶液中への溶解は、液境膜内の物質移動が律速段階である物理吸収であると考えられた。したがって、水溶液中のCO<sub>2</sub>の増加速度は次式(17)で表される。

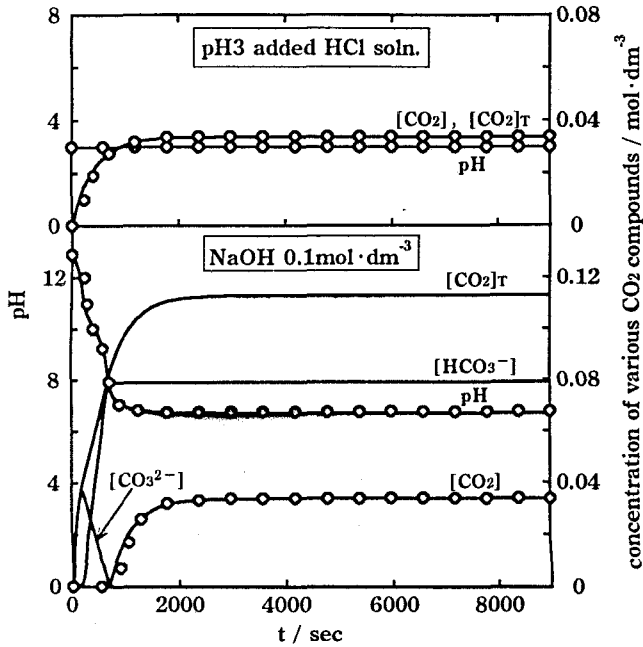


Fig. 13 Comparison of calculated and observed value of absorption experiment  
( $V=1.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , Temp.=298K)

○ observed value  
— calculated value

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = (S/V)k_L([\text{CO}_2]_s - [\text{CO}_2]) \quad (17)$$

そこで、初期条件として時間 $t=0$ のとき、 $\text{CO}_2$ 濃度 $[\text{CO}_2]=0$ とし、また時間差分を $10^{-3}\text{s}$ として数値計算を行った結果をFig. 13に示した。なお、化学反応を生じない場合の見かけの吸収速度 $(S/V)k_L$ の値は液温を298K、 $\text{CO}_2$ ガス流量を $1.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ で、液のpHを1から4に変化させて得られた値の平均値を採用した。また、式(3)~(5)から分かるように、この吸収によって $\text{H}^+$ イオンあるいは $\text{OH}^-$ イオンが関与する反応はほとんど起こらないため、 $[\text{HCO}_3^-]$ および $[\text{CO}_3^{2-}]$ はほとんど存在せず、したがって $[\text{CO}_2]$ と全炭酸量 $[\text{CO}_2]_T$ の値は一致し、液のpHも変化しない。したがって、この間では $[\text{CO}_2]=[\text{CO}_2]_T$ とし、液のpHを終始3.0の一定として同図に示した。さらに、実験で得られた $\text{CO}_2$ 濃度および液のpHの経時変化も併せて同図にプロットした。

同図に見られるように、 $[\text{CO}_2]$ の計算値は実験開始直後から急激に上昇し、約3000秒でほぼ一定となった。また液のpHは終始3.0としたが、 $\text{CO}_2$ 濃度および液のpHとも計算結果と実験結果の挙動がよく一致していることから、この式(17)がこの場合の吸収速度を表すのに妥当であることが確認された。

#### (2) 化学反応を伴う場合

$\text{CO}_2$ と化学反応を伴うNaOH水溶液への場合は、3.1.1(2)化学反応を伴う場合で述べたように、液中に溶解した $\text{CO}_2$ と $\text{OH}^-$ イオンの反応が液境膜内の擬一次不可逆反応であると考えられ、この反応界面への $\text{CO}_2$ の物質移動が律速段階と考えられた。また反応面で $\text{CO}_2$ は瞬時に式(3)~(5)に示した

mass balanceの式と式(6)に示した電気的中性の式に従って平衡関係に達すると考えられた。したがって、水溶液中の $\text{CO}_2$ の合計量の増加速度は次式(18)で表される。

$$\frac{d[\text{CO}_2]_T}{dt} = (S/V)k_L * ([\text{CO}_2]_s - [\text{CO}_2]) \quad (18)$$

そこで、化学反応を生じない場合と同様に、初期条件として時間 $t=0$ のとき、 $[\text{CO}_2]=0$ 、また液のpHは0.1molのNaOHを添加した場合の実験開始時の12.9を採用し、時間差分を $10^{-3}\text{s}$ として数値計算を行った結果もFig. 13に示した。同図にはまた $\text{CO}_2$ 濃度および液のpHの経時変化以外に数値計算で得られた $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ および $[\text{CO}_2]_T$ の経時変化も併せて示した。なお、化学反応を伴う場合の見かけの吸収速度 $(S/V)k_L$ の値は数値計算で求まるpHを随時式(10)に代入することにより得られる $\sqrt{M}$ の値から、式(13)の $\Phi$ を求め、さらにそれと3.3.1(1)で述べた条件での化学反応を生じない場合の見かけの吸収速度である $(S/V)k_L$ との積を使用した。

同図に見られるように、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ の計算値は実験開始直後から急激に上昇するが、液のpH約12から減少しやがて零の値を示した。また $[\text{HCO}_3^-]$ は液のpH約12から上昇を開始し、液のpH約8でほぼ一定となった。そして、 $[\text{CO}_2]$ は液のpH約9から上昇を開始し、液のpH約7でほぼ一定となった。それらの合計量である $[\text{CO}_2]_T$ は実験開始直後から急激に上昇し液のpH約7でほぼ一定となった。一方、液のpHは凹凸のある特徴的な傾向を示して低下し、やがてpH約7の一定値を示した。これらのうち $\text{CO}_2$ 濃度および液のpHの計算結果と実験結果の挙動がよく一致していることから、 $\text{CO}_2$ の吸収は液境膜内の物質移動が律速段階であり、それに続く化学反応が非常に早いという仮定から得られた吸収速度式の妥当性が確認された。

以上のことから、水溶液中への $\text{CO}_2$ ガスの吸収に関しては、Fig. 13に示した全炭酸量 $[\text{CO}_2]_T$ の挙動から、物理吸収のHCl水溶液の場合よりも化学吸収のNaOH水溶液の方が有効に吸収が行われることが分かった。

#### 3.3.2 放散速度

##### (1) 化学反応を生じない場合

HClを添加して液のpHを3に調整した水溶液の場合、3.2放散実験結果で述べたように、 $\text{CO}_2$ ガスの水溶液中からの放散は、液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた。したがって、水溶液中の $\text{CO}_2$ の減少速度は次式(19)で表される。

$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = (S/V)k_L[\text{CO}_2] \quad (19)$$

そこで、初期条件として時間 $t=0$ のとき、 $\text{CO}_2$ 濃度 $[\text{CO}_2]=[\text{CO}_2]_s$ とし、また時間差分を $10^{-3}\text{s}$ として数値計算を行った結果をFig. 14に示した。なお、化学反応を生じない場合の見かけの放散速度 $(S/V)k_L$ の値は液温を298K、 $\text{N}_2$ ガス流量を $2.41 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ で液のpHを1から4に変化させて得られた値の平均値を採用した。また、この放散によって $\text{H}^+$ イオンあるいは $\text{OH}^-$ イオンが関与する反応は起こらないため、 $[\text{HCO}_3^-]$ および $[\text{CO}_3^{2-}]$



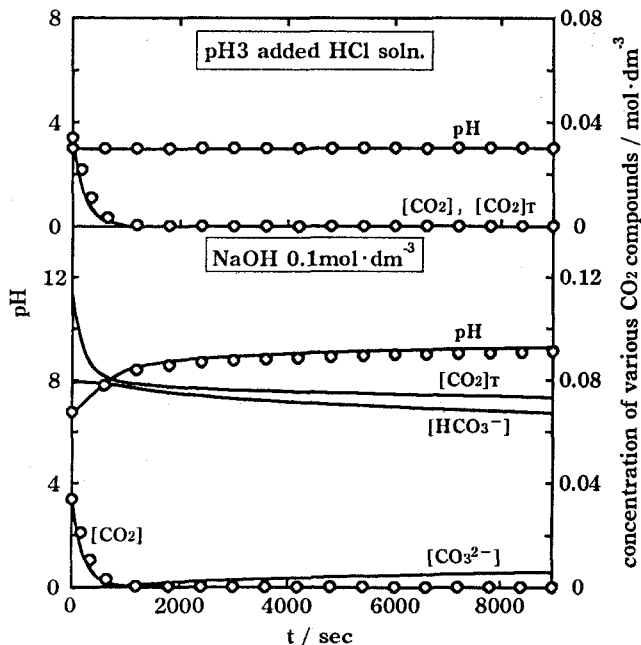


Fig. 14 Comparison of calculated and observed value of desorption experiment

( $V=2.41 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , Temp.=298K)

○ observed value  
— calculated value

はほとんど存在せず、したがって $[\text{CO}_2]$ と全炭酸量 $[\text{CO}_2]_T$ の値は一致し、液のpHも変化しない。したがって、この間では $[\text{CO}_2] = [\text{CO}_2]_T$ とし、液のpHを終始3.0の一定として同図に示した。さらに、実験で得られたCO<sub>2</sub>濃度および液のpHの経時変化も併せて同図にプロットした。

同図に見られるように、 $[\text{CO}_2]$ の計算値は実験開始直後から急激に減少し、約1000秒で低下は緩やかになった。また、液のpHは終始3.0としたが、CO<sub>2</sub>濃度および液のpHとも計算結果と実験結果の挙動がよく一致していることから、この式(19)がこの場合の放散速度を表すのに妥当であることが確認された。

#### (2) 化学反応を生じた場合

CO<sub>2</sub>と化学反応を生じたNaOH水溶液からの場合は、3.2.1 (2)化学反応を生じた場合で述べたように、CO<sub>2</sub>の水溶液中からの放散は、液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた。また液中のCO<sub>2</sub>は式(3)~(5)に示したmass balanceの式と式(6)に示した電気的中性の式に従って瞬時に平衡関係に達すると考えられた。したがって、水溶液中のCO<sub>2</sub>の合計量の減少速度は式(20)で表される。

$$-\frac{d[\text{CO}_2]_T}{dt} = (S/V)k_L[\text{CO}_2] \quad (20)$$

そこで、化学反応を生じない場合と同様に、初期条件として時間 $t=0$ のとき、 $[\text{CO}_2] = [\text{CO}_2]_s$ とし、時間差分を $10^{-3}$ sとして数値計算を行った結果もFig.14に示した。なお、0.1molのNaOHと化学反応を生じた場合の見かけの放散速度 $(S/V)k_L^*$ の値は、3.3.2(1)化学反応を生じない場合で述べた条件での $(S/V)k_L$ の値を採用した。同図にはまたCO<sub>2</sub>濃度および液の

pHの経時変化以外に数値計算結果で得られた $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ および $[\text{CO}_2]_T$ の経時変化も併せて示した。

同図に見られるように、 $[\text{CO}_2]$ の計算値は実験開始直後から急激に減少し、約1000秒で低下は緩やかになった。また、 $[\text{HCO}_3^-]$ は約1000秒から緩やかに減少し続けた。そして、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ は約1000秒から緩やかに上昇を開始し出した。それらの合計量である $[\text{CO}_2]_T$ は約1000秒までは急激に減少したが、それ以後は非常に緩やかに減少した。一方、液のpHは実験開始直後から徐々に上昇したが、約1000秒以後での上昇はさらに緩やかになった。これらのうちCO<sub>2</sub>濃度および液のpHの計算結果と実験結果の挙動がよく一致していることから、CO<sub>2</sub>の放散は液境膜内の物質移動が律速段階であるという仮定から得られた放散速度式の妥当性が確認された。

以上のことから、水溶液からのCO<sub>2</sub>ガスの放散に関しては、Fig. 14に見られるように、HCl水溶液およびNaOH水溶液とも液中の全炭酸量 $[\text{CO}_2]_T$ は約1000秒で約0.03mol/lと同様の減少量を示すことが分かった。一方、約1000秒以後HCl水溶液の $[\text{CO}_2]_T$ の減少はほぼ停止するのに対し、NaOH水溶液の $[\text{CO}_2]_T$ は非常に緩やかではあるが、徐々に減少した。したがって、効率を考慮した放散の場合は、化学反応を生じないHCl水溶液と化学反応を生じたNaOH水溶液の相違は認められなかった。

## 4. 結 言

本研究では、ガラス製垂直上向きノズルを通じて水溶液中にCO<sub>2</sub>ガスおよびN<sub>2</sub>ガスを吹き込み、ガス吹き込み途上の液のpHと液中のCO<sub>2</sub>濃度の同時測定を行うことにより、水溶液のCO<sub>2</sub>ガスの吸収速度および放散速度について実験的研究を行い、以下に示す結果を得た。

- (1) 化学反応を伴うNaOH水溶液への吸収反応は、CO<sub>2</sub>濃度が零の期間では、CO<sub>2</sub>とOH<sup>-</sup>イオンの反応は擬一次不可逆反応と考えられた。また見かけの吸収速度 $(S/V)k_L^*$ の活性化エネルギーの値は17.7kJ/molと化学反応を生じないHCl水溶液の場合の $(S/V)k_L$ の12.3kJ/molに近い値が得られた。さらに、本実験条件で見積もられる反応係数に近い $(S/V)k_L$ の1.9倍の大きさである $(S/V)k_L^*$ とCO<sub>2</sub>ガス流量の間には良好な直線関係が得られた。これらのことから、NaOH水溶液へのCO<sub>2</sub>ガスの吸収反応は液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた。
- (2) 化学反応を生じたNaOH水溶液からの放散の場合、NaOHの添加濃度を変えてもCO<sub>2</sub>の相対濃度が約10%以上では、見かけの放散速度 $(S/V)k_L$ の値は化学反応を生じないHCl水溶液のそれとほぼ一致した。また $(S/V)k_L$ の活性化エネルギーの値は11.9kJ/molとHCl水溶液の13.8kJ/molとほぼ同じ値が得られた。さらに $(S/V)k_L$ とN<sub>2</sub>ガス流量の間には良好な直線関係が得られ、その値はHCl水溶液の値ともほぼ一致した。これらのことから、NaOH水溶液およびHCl水溶

液からのCO<sub>2</sub>ガスの放散は液境膜内の物質移動が律速段階であると考えられた。

- (3) 以上の検討結果に基づいて、NaOH水溶液およびHCl水溶液へのCO<sub>2</sub>ガスの吸収速度式および放散速度式を作成し、数値計算を行った。数値計算結果と実験結果の液のpHおよびCO<sub>2</sub>濃度の挙動がよく一致したことから、それらの速度式の妥当性が確認された。
- (4) 数値計算結果のCO<sub>2</sub>の合計量[CO<sub>2</sub>]<sub>T</sub>の経時変化から、CO<sub>2</sub>ガスの吸収にはHCl水溶液よりNaOH水溶液の使用が有効であることが分かったが、放散の場合はHCl水溶液とNaOH水溶液ともほとんど相違のないことが分かった。

#### 文 献

- (1) B.R.W.Pinsent and F.J.Rougiton; *Trans.Faraday Soc.*, Vol.47(1951), p.263-p.269
- (2) B.R.W.Pinsent, L.Pearson and F.J.Rougiton; *Trans.Faraday Soc.*, Vol.52(1956), p.1512-p.1520
- (3) D.Roberts and P.V.Danckwerts; *Chem.Engng.Sci.*, Vol.17(1962), p.961-p.969
- (4) 稲田爽一, 渡辺哲弥; *鉄と鋼*, Vol.63(1977), No.1, p.37-p.44
- (5) Y.Fukunaka, M.F.Jiang, T.Yamamoto, Z.Asaki and Y.Kondo; *Met.TransB*, Vol.20B(1989), p.5-p.12
- (6) 例えば, 須田泰一朗; *生産と技術*, Vol.30(1995), No.3, p.13-p.21
- (7) 日本化学会編; *化学便覧基礎編改訂3版*, 丸善(株), (1984), p.Ⅱ-338
- (8) 後藤佐吉, 朝木善次郎, 小川修, 平尾真; *日本鉱業会誌*, Vol.101(1985), p.733-p.738
- (9) T.L.Donaldson and Y.Nguyen; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, Vol.19(1980), p.260-p.266
- (10) D.W. van Krevelen and P.J. Holdcroft; *Rec. Trav. Chim.*, Vol.67(1948), p.563-p.586