

水溶液中への酸素ガスの溶解速度と溶解度

樋口 敏三*

Dissolution Rate and Solubility of Oxygen in Aqueous Solution

Binzo HIGUCHI

The volumetric mass transfer coefficient, k_{La} , and the fractional gas holdup, ϵ_G , were measured by blowing a mixed gas of N_2 and O_2 at higher bubble frequencies from an upward vertical nozzle into the aqueous solution. And the saturation concentrations of dissolved oxygen in the solution containing SO_4^{2-} ion or $Fe(III)$ precipitate were also measured.

The experimental results are summarized as follows.

- (1) The value of k_{La} was not affected by pH of the solution and by $ZnSO_4$, Na_2SO_4 or $Fe(III)$ precipitate contained in the solution. But the value of k_{La} increased with temperature and the Reynolds number of gas flow at the orifice, Re_N . The activation energy of k_{La} was $15kJ \cdot mol^{-1}$.
- (2) The value of ϵ_G obtained in this work was in good agreement with those obtained previous works. And it is reasonable to assume the relationship between ϵ_G and k_{La} as valid by the comparison with those obtained previous works.
- (3) The saturation concentration of dissolved oxygen decreased with the concentration of $NaCl$ and these values were in good agreement with those shown in JIS. And the concentration also decreased with the concentration of Na_2SO_4 in the solution, but was not affected by $Fe(III)$ precipitate.

1. 結 言

酸素ガスを含む混合ガス吹込みによる水溶液中の $Fe(II)$ の酸化反応は金属の湿式製錬あるいは廃水処理等において基本的に重要な反応の一つである。この混合ガス吹込みによる $Fe(II)$ の酸化反応は

- (i) 酸素ガスの水溶液中への溶解過程および
- (ii) 溶存酸素による $Fe(II)$ の酸化反応

の両者から成る逐次反応と考えられる。したがって $Fe(II)$ の酸化反応の総括速度は、その反応条件によっては(ii)の反応自体が律速段階となる化学反応律速の他に、(i)の過程によって律速される物質移動律速、あるいは(i)と(ii)の両者によって律速される混合律速となることも考えられる。このような場合の $Fe(II)$ の酸化反応を速度論的に検討するためには、反応進行途上の水溶液中の溶存酸素濃度に対する配慮が必要であり、そのためには水溶液中への酸素ガスの溶解速度と溶解度とを知る必要がある

水溶液中への酸素ガスの溶解速度については気泡発生頻度の低い単一気泡から連続気泡に至るまでの領域では物質移動係数が得られている。^{(1)・(2)}しかし、気泡発生頻度のさらに高い連続気泡からガス・ジェットに至る領域では気泡の形状、上昇経路や速度などが評価され難いために、容量係数が得られ、その妥当性がガス・ホールドアップとの関係を用いて検討されている。⁽³⁾

そこで、本研究においては工業的に採用される連続気泡からガス・ジェットに至るまでの気泡発生頻度の高い領域で、ガラス製垂直上向き単一ノズルから反応槽内の水溶液中に酸素分圧 $0.20atm$ の N_2-O_2 混合ガスを吹き込んで気泡を発生させ、酸素ガスを液中に溶解させた。この酸素ガスの溶解速度をJIS K0102⁽⁴⁾に示されている隔膜電極法による溶存酸素計によって測定し、その容量係数を求めた。また、ガス吹込み中の反応槽内の液表面の上昇距離を写真撮影により測定し、ガス・ホールドアップをも求めた。このようにして得られたガス・ホールドアップと容量係数との関係を従来の研究結果^{(8)・(9)・(10)}と比較することにより、容量係数の妥当性を検討した。

一方、溶存酸素計による溶存酸素濃度の測定値は絶対濃度ではなく、飽和濃度に対する相対濃度である。JIS K0102⁽⁴⁾には空気中の酸素ガスと平衡する種々の濃度で Cl^- イオンを含む水溶液中の溶存酸素濃度の値が $0 \sim 35^\circ C$ の範囲で示されている。

しかし、 $Fe(II)$ の酸化反応においては $Fe(II)$ として $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ を用い、また液中の SO_4^{2-} イオン濃度の調整のために Na_2SO_4 を添加することがあり、また $Fe(II)$ の濃度によって異なるがpH約4以上の領域では $Fe(II)$ の酸化反応により $Fe(III)$ 沈澱が生成する。したがって、 $Fe(II)$ の酸化反応を速度論的に検討するためには、液中の SO_4^{2-} イオンあるいは $Fe(III)$ 沈澱が飽和濃度に及ぼす影響を予め検討しておく必要がある。

そこで、空気中の酸素ガスと平衡する SO_4^{2-} イオンあるいは $Fe(III)$ 沈澱を含んだ水溶液中の溶存酸素の濃度をウイ

* 電子制御工学科
平成6年8月31日受理

ンクラー・アジ化ナトリウム変法⁽⁴⁾により測定し、それとJISに示されている値との比較・検討を行った。

2. 実験装置および方法

2.1 酸素ガスの溶解速度

2.1.1 溶存酸素計

本研究で用いた東亜電波工業(株)製D0-1B型溶存酸素計の隔膜電極の概略をFig.1に示す。

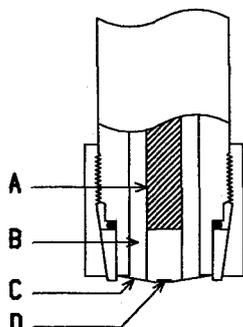


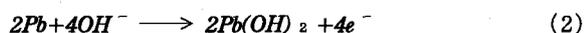
Fig. 1 Electrode for dissolved oxygen meter
A:anode, B:electrolytic solution, C:diaphragm, D:cathode

同図に見られるように、溶存酸素濃度が測定される試料水溶液と電極内の電解液Bとは疎水性の酸素透過膜Cによって遮断されている。この電極が試料水溶液中に浸漬されるとその中に含まれる溶存酸素のみが透過膜内を拡散し、カソードに達すると式(1)に示した反応で還元される。またその反応に対応して、アノードでは鉛が式(2)の反応で酸化される。

(カソード反応)



(アノード反応)



したがって、試料水溶液中の溶存酸素濃度に比例した電流が流れ、その電流値が溶存酸素計で測定される。

このような溶存酸素計を用いて水溶液中の溶存酸素濃度の経時変化を測定するためには、応答性が優れており、安定性の良好で、再現性のあることが必要である。さらに溶存酸素濃度と溶存酸素計指示値との間に直線関係が存在すると便利である。

そこで、まず溶存酸素計の応答性、安定性および再現性を調べるために次のような実験を行った。すなわち、所定温度で長時間連続して N_2 ガスを吹き込み、溶存酸素を十分に除いた脱イオン水と所定温度で長時間空気を吹き込み空気中の酸素ガスと平衡した濃度の溶存酸素を含む脱イオン水とを用意し、次にこれら2種類の水溶液中に溶存酸素計の電極を交互に浸漬し、その時の溶存酸素計の指示値の時間的変化を測定した。

まず、応答性に関しては、電極を浸漬してから全目盛長の90%に達するまでの時間は約8秒、また95%に達するまでの時間は約13秒で、若干の時間的な遅れは認められたが、酸素ガスの溶解速度が高く10数分で飽和濃度に達するような短時間の実験においても十分な応答性が得られることが判った。

次に、安定性に関しては上記2種類の水溶液中に溶存酸素計電極を4時間連続して浸漬したところ、溶存酸素を除去した水溶液ではノイズによる指示の変動も認められず、一定値を示し続けた。一方、溶存酸素の飽和水溶液ではノイズによる指示の変動は全目盛長の約1.6%であった。またその指示値の平均の経時変化はわずか0.6%であり、このことから数時間に亘る実験においても溶存酸素濃度の指示値の安定性は十分であることを確認した。

さらに、上記2種類の水溶液に溶存酸素計の電極を繰り返し浸漬した場合に同一の指示値を示すかどうか、すなわち繰り返し測定における再現性を確認したところ、その変動は全目盛長に対し約0.8%であった。このことから十分な再現性の得られることが判った。

水溶液中の溶存酸素濃度と溶存酸素計の指示値との間に直線関係が存在することを確認するために、酸素ガス分圧の異なる N_2 - O_2 混合ガスを水溶液中に長時間吹き込み、その後の溶存酸素計の指示値を求めた。これらの値の酸素ガス分圧1atmの際の指示値に対する比をそれぞれの分圧に対してプロットしたものをFig.2に示した。同図に見られるように、両者の間には非常に良好な直線関係が認められた。一方、酸素ガス分圧1atm以下の N_2 - O_2 混合ガス中の酸素ガス分圧とそれに平衡する溶存酸素濃度との間にはHenryの法則が成立する⁽⁵⁾ことから、液中の溶存酸素濃度と溶存酸素計指示値との間に直線関係が存在することが確認できた。

2.1.2 実験装置および方法

本研究に用いた実験装置の概略をFig.3に示した。

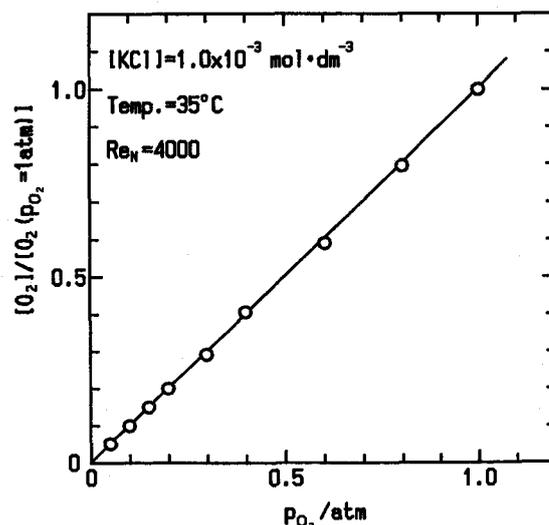


Fig. 2 Relationship between $[\text{O}_2] / [\text{O}_2 (p_{\text{O}_2}=1\text{atm})]$ and p_{O_2}

高純度の N_2 および O_2 ガスはいずれもガス・ボンベから供給され、それぞれ水銀圧力計および毛細管流量計によって所定の流量に調整された後、多孔質ガラス板を通じて加湿器内の水中に送入される。こうして加湿された混合ガスは内径0.5mm、長さ3mmの毛細管から成るガラス製垂直上向きノズルから反応槽内の試料水溶液中に吹き込まれる。また、この反応槽は容量 $1dm^3$ の摺合せ蓋付き円筒型ガラス製容器で、その蓋にはノズル、温度計、pH測定用複合ガラス電極、溶存酸素計用電極および還流冷却器を取り付けるための5個の孔が設けられている。

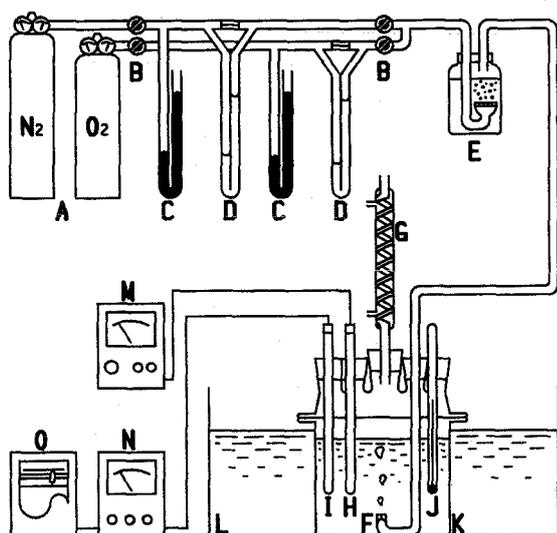


Fig.3 Experimental assembly
A:gas cylinder, B:valve, C:manometer, D:capillary flowmeter, E:humidifier, F:nozzle, G:reflux condenser, H:combined glass electrode, I:diaphragm oxygen electrode, J:thermometer, K: reaction vessel, L:thermostat, M:pH meter, N:oxygen meter, O:recorder

試料水溶液としてはそれぞれ次の溶液を用いた。

まず、液の電導度を高め溶存酸素計による測定を可能にするための $0.001mol$ の試薬特級の KCl を脱イオン水に添加したもの、酸素の溶解速度に対する2価のカチオンの影響を調べるための $0.01mol$ の試薬特級の $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ を脱イオン水に添加したもの、同じく SO_4^{2-} イオンの影響を調べるための $0.01mol$ の試薬特級の Na_2SO_4 あるいは液の懸濁の影響を調べるための $Fe(III)$ 沈澱を脱イオン水に添加したものそれぞれ $1dm^3$ である。この $Fe(III)$ 沈澱は試薬特級の $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ の所定量を含んだ液のpHを終始5.0に保ち、液中に N_2-O_2 混合ガスを吹き込んで生ずる $Fe(III)$ 沈澱を濾過し、洗浄を十分繰り返して作製したものである。

次に、それらの試料水溶液を反応槽内にいれ、 N_2 ガスを吹き込んで溶存酸素を除去した。さらにその水溶液に H_2SO_4 、 $NaOH$ あるいは Na_2CO_3 水溶液を添加して試料水溶液のpHが所定値となるように調整した。

以上のように調整した試料水溶液の温度およびpHが所定

値に保たれていることを確認した後、既に吹き込んである N_2 ガスに O_2 ガスを分圧 $0.20atm$ になるように添加混合し、酸素ガスの溶解実験を開始した。水溶液中の溶存酸素濃度は溶存酸素計に接続した記録計により連続的に測定した。この溶存酸素濃度が所定時間一定値を示し、その酸素分圧に対する平衡濃度に達したと考えられるまで N_2-O_2 混合ガスの吹込みを続けた。

一方、混合ガス吹込みに伴う水溶液表面の上昇距離を測定するためにストロボとカメラとをもちいて、液面を水平方向から露光時間 $1/3000$ 秒で撮影した。このフィルムをスライド映写機で拡大・投影して水溶液表面の上昇距離を測定した。

2.2 酸素ガスの溶解度

空気中の酸素ガスと平衡する $NaCl$ 、 Na_2SO_4 あるいは $Fe(III)$ 沈澱を含んだ水溶液中の溶存酸素濃度の測定はJIS K0102⁽⁴⁾に示されるウィンクラー・アジ化ナトリウム変法に従って行った。

すなわち、まず所定量の試薬特級の $NaCl$ 、 Na_2SO_4 あるいは2.1.2に述べた方法で製造した $Fe(III)$ 沈澱を脱イオン水に添加し所定濃度としたものを長時間攪拌・混合し、液中の溶存酸素濃度を空気中の酸素ガスと平衡させた。それを容量既知の溶存酸素測定用ビンに満たした。次に所定量の硫酸マンガン溶液、アルカリ性ヨウ化カリウム・アジ化ナトリウム溶液およびフッ化カリウム溶液を添加すると、液中の溶存酸素は水酸化第1マンガンを反応して消費され、水酸化第2マンガンを生成した。そしてこの溶液に所定量の硫酸を加え酸性にすると、さきに消費された溶存酸素量に対応するヨウ素が遊離する。さらにこの溶液の所定量を採取し、この液に含まれているヨウ素をデンプン溶液を指示薬として別に濃度標定を行ったチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定することにより、水溶液中の溶存酸素濃度を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 酸素ガスの溶解速度

3.1.1 容量係数の算出

2.1で述べた方法によって測定される溶存酸素濃度はその水溶液の飽和濃度に対する相対濃度である。この相対濃度を酸素ガス分圧 $0.20atm$ の N_2-O_2 混合ガスの吹込み時間に対して記録した1例をFig.4に示す。

気泡中の酸素ガスが気液界面を経て水溶液中に溶解する過程は総括的に次式で表される。



さらに、この過程は次の3つの逐次過程から成ると考えられる。

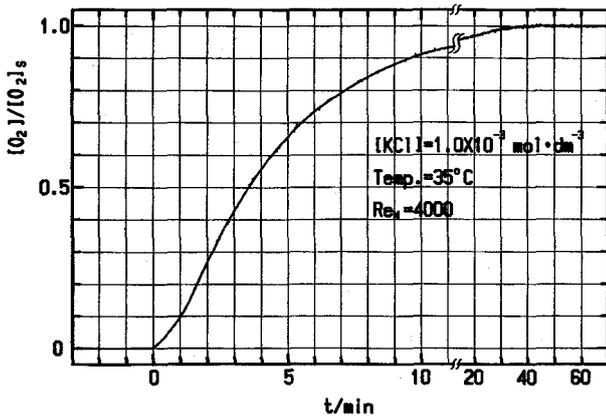


Fig. 4 A typical extent of oxygen gas absorption

- (1) 気泡内ガス境膜中の酸素ガスの移動
- (2) 気液界面における酸素ガスの溶解
- (3) 液境膜中の溶存酸素の移動

いま、水溶液中を上昇する気泡内のガスの環流が十分に行われ、また気液界面における酸素ガスの溶解速度が十分大きいと考える⁽⁶⁾と、上述の3過程のうちで液境膜中の溶存酸素の移動過程が酸素ガス溶解の総括速度を律速すると考えられる。その場合には酸素ガス溶解の総括速度式は次式で示される。

$$V \frac{d[O_2]}{dt} = Sk_L ([O_2]_s - [O_2]) \quad (4)$$

ここで、混合ガス中の酸素ガスと平衡する溶存酸素の濃度に対する時間tにおける溶存酸素濃度の比をX、水溶液の体積に対する気液界面面積の比をaとし、時間t=0のときX=0の初期条件を用いて式(4)を積分すると次式が得られる。

$$\ln(1-X) = -k_L a t \quad (5)$$

酸素ガス分圧0.20atmのN₂-O₂混合ガスを種々の流量で吹き込み、測定されるXの値からln(1-X)の値を求め、これをtに対してプロットしてFig.5を得た。ここで混合ガスの流量は次式で定義されるレイノルズ数によって示した。

$$Re_N = \frac{d_N u \rho_g}{\mu_g} \quad (6)$$

この図に見られるように、いずれのレイノルズ数においても両者の間には良好な直線関係が認められた。このことは水溶液中への酸素ガスの溶解過程は気泡表面の液境膜内の溶存酸素の移動過程によって律速されることを示唆している。さらにこの直線の勾配より容量係数k_Laの値が算出される。

以上の方法により得られた種々の実験条件下における容

量係数の値をTable 1に示した。

これから判るように、水溶液の温度およびノズルにおける混合ガスのレイノルズ数が同じであれば、液の種類を変えても容量係数はほぼ同じ値を示した。

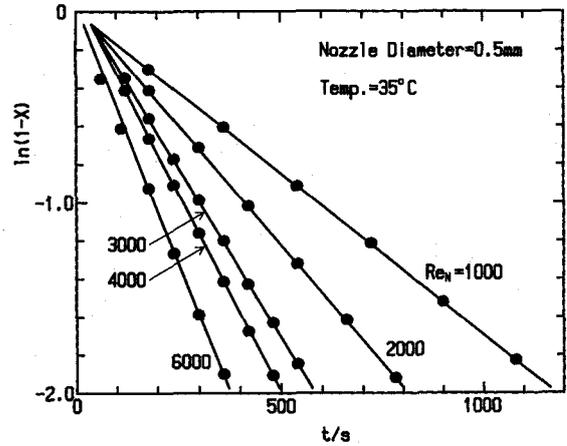


Fig. 5 Relationship between ln(1-X) and time

Table 1 Volumetric mass transfer Coefficient

Re _N	pH	Temp./°C	k _L a × 10 ³ /s ⁻¹
[KCl]=0.001mol·dm ⁻³			
1000	5.0	35	1.61
2000	5.0	35	2.66
3000	5.0	35	3.51
4000	5.0	35	4.19
4000	10.0	35	4.21
6000	5.0	35	5.52
4000	5.0	15	2.93
4000	5.0	25	3.51
4000	5.0	50	5.90
[ZnSO ₄]=0.01mol·dm ⁻³			
4000	5.0	35	4.14
[Na ₂ SO ₄]=0.1mol·dm ⁻³			
4000	5.0	35	4.23
[Fe(III)]=0.01mol·dm ⁻³ + [Na ₂ SO ₄]=0.01mol·dm ⁻³			
4000	5.0	35	4.18

3.1.2 容量係数に関する検討

まず、容量係数の温度依存性を検討した。

容量係数の値は液温の上昇とともに増加したが、その容量係数の対数値を絶対温度の逆数に対してプロットしてFig.6のアレニウス・プロットを得た。同図から求められた容量係数の活性化エネルギーの値は約15kJ·mol⁻¹であり、この値は液境膜中の物質移動速度の温度依存性を示すものとして妥当な値⁽⁷⁾と考えられた。

次に、容量係数に及ぼすノズルにおける混合ガスのレイ

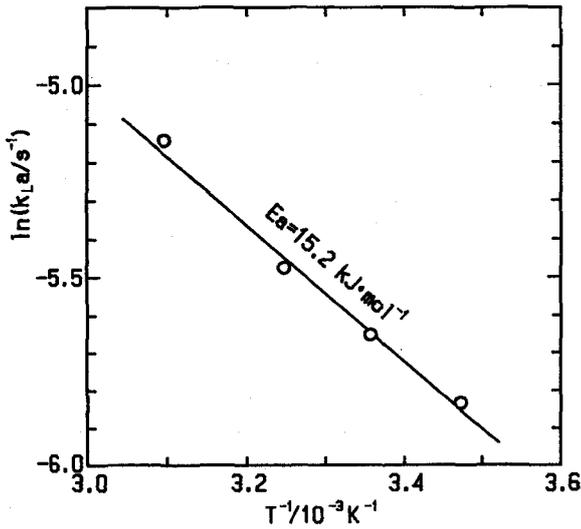


Fig. 6 Arrhenius plot of $k_L a$

ノルズ数の影響について検討した。

Fig. 7に示したように、容量係数の値はレイノルズ数の上昇とともに増加した。このことはレイノルズ数の上昇に伴う気液界面面積の増加によるものと考えられた。この気液界面面積は液中を上昇する気泡群の全表面積と水溶液表面の面積とから成るが、容量係数の増加は主として前者の増加によるものと考えられた。この液中に滞在する気泡群の全表面積を評価するためには個々の気泡の大きさとその上昇速度とを知らなければならないが、本研究で採用した気泡発生頻度の高い領域ではそれらを知ることは困難であり、そのため物質移動係数を得ることができなかった。そこで容量係数の妥当性を検討するために、次のようにしてガス・ホールドアップを求めた。

まず、種々のレイノルズ数における混合ガス吹込み中の水溶液表面を写真撮影したフィルムを拡大・投影することによりその上昇距離を測定した。得られたガス吹込みに伴う液面上昇距離をレイノルズ数に対してプロットしたも

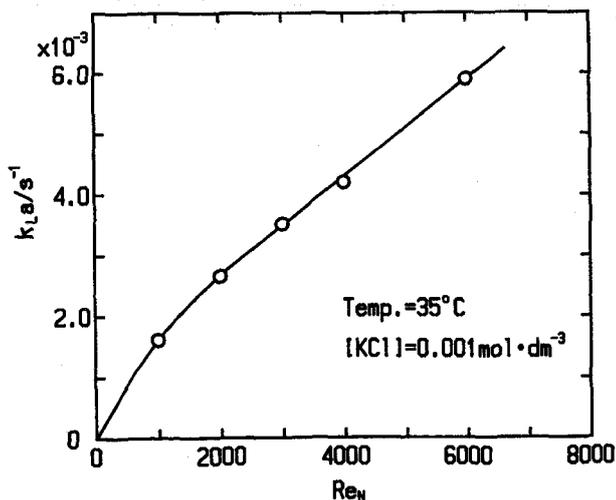


Fig. 7 $k_L a$ versus Reynolds number

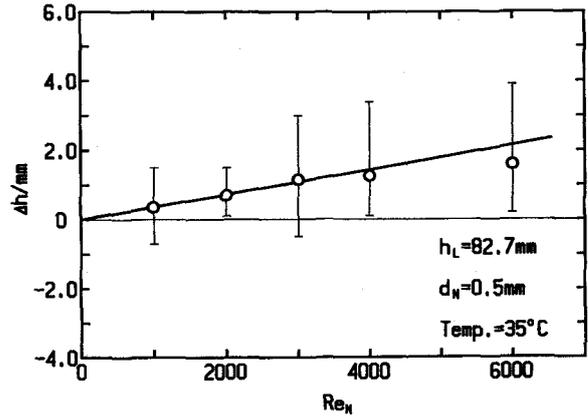


Fig. 8 Relationship between Δh and Reynolds number

のをFig. 8に示した。この液面上昇距離は気泡群の体積に対応するものであり、Fig. 8に見られるように、レイノルズ数の上昇とともに増加している。次に、この液面上昇距離とガス吹込みをしていない時のノズル先端と液面の距離とから次式で定義されるガス・ホールドアップを求めた。

$$\epsilon_G = \frac{h_F - h_L}{h_F} \quad (7)$$

このようにして得られたガス・ホールドアップを混合ガス流量を反応槽断面で割って求めたガスの空塔速度に対してプロットしたものを加藤等⁽⁸⁾の測定結果と併せてFig. 9に示した。加藤等は高さ200cm、内径6.6および12.2cmの2種類の気泡塔を用いて、孔径0.1~0.3cm、孔数7~97個の多孔質板から水溶液中に空気を吹き込んで測定を行っている。この図に見られるように、加藤等の測定結果は本測定結果よりもガスの空塔速度の高い領域において得られたも

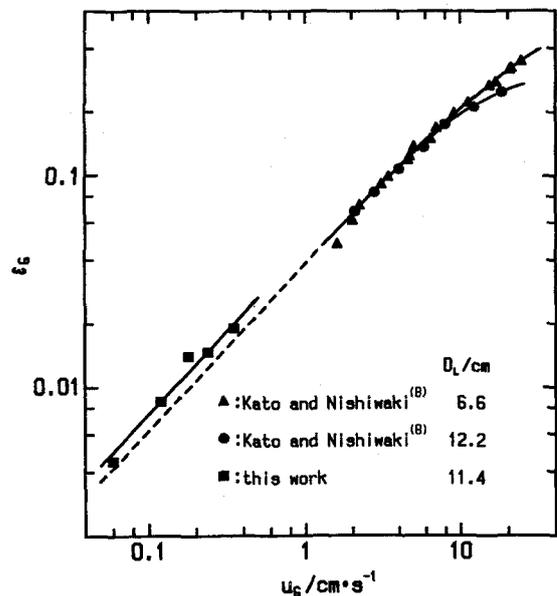


Fig. 9 Relationship between ϵ_G and u_G

のであるが、両者の傾向はかなり良く一致している。また彼等の測定結果を本研究の空塔速度の範囲まで外挿して本測定結果と比較すると、同一の空塔速度の場合には本測定結果のガス・ホールドアップの方が幾分高い値を示した。これは彼等が空気を吹き込んだ液の高さが200cmであるのに対し、本研究ではノズル先端から静止液面までの距離が8.3cmと短いため、気泡発生直後からその上昇速度が終端速度に到達するまでの時間の気泡の液中滞在時間に対する分率が本研究の方が大きくなり、そのために本研究のガス・ホールドアップの方が若干高い値を示したと考えられる。

これらを考慮すると本研究で測定したガス・ホールドアップは妥当な値であると考えられる。そこで、このガス・ホールドアップと容量係数の関係を従来報告されている両者の関係の研究結果^{(3), (9), (10)}と比較して、種々のレイノルズ数で得られた容量係数の妥当性を検討した。

Fig. 10にそれらを比較して示した。この図の縦軸はAkita等⁽³⁾が用いたものと同じものを採用した。

直線(A)はAkita等による研究結果であり、高さ400cm、内径15.2cmの気泡塔底部に内径0.5cmのノズルを設け、そのノズルから200~300cmの高さの水溶液中に酸素ガスを吹き込んだものである。次に直線(A)と比較的傾向は一致しているが、これよりも幾分低い容量係数の値を示している直線(B)はDeckwer等⁽⁹⁾によるものであり、高さ720cm、内径20cmの気泡塔を用いて、内径0.1cmのノズルを通じて高さ200~300cmの水溶液中にCO₂ガスを吹き込んだものである。また直線(C)はMashelkar等⁽¹⁰⁾によるものであり、高さ120cm、内径6.6cmの気泡塔を用いて、内径0.2cmのノズルより40cmの高さのCuCl₂水溶液中に酸素ガスを吹き込んだものである。このMashelkar等の測定はノズルにおけるガスの線速度が音速の約80倍という高速で酸素ガスをガス・ジェットとして液中に噴出させて行ったものであり、他の研究結果よりもガス・ホールドアップおよび容量係数と

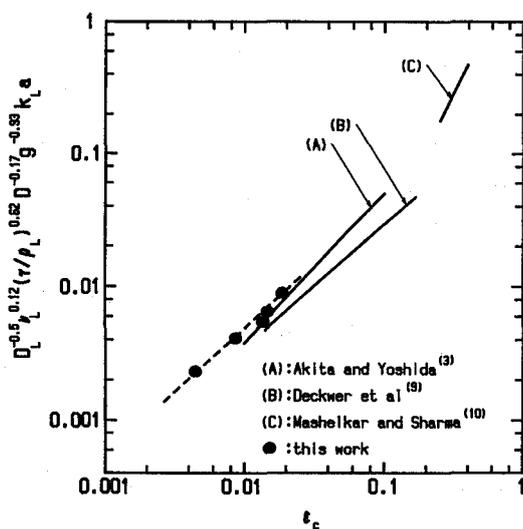


Fig. 10 Relationship between gas holdup and $k_L a$

も高い値を示している。さらに●印は本研究によるものであり、高さ12.5cm、内径11.4cmの反応槽を用いて、内径0.05cmのノズルを通じて、ノズル先端から液面までの距離8.3cmのKCl水溶液中にN₂-O₂混合ガスを吹き込んだものである。

本研究の結果と直線(A)および(B)とはそれらの傾向が良く一致しているが、同一のガス・ホールドアップにおける容量係数の値は本研究結果がもっとも高く、次に直線(A)、(B)の順になっている。一方、液の高さに対する水溶液の表面積の大きさを比較すると本研究結果が一番大きく、次に直線(A)、(B)の順になっている。すなわち、気泡群の全表面積に対する液面の表面積の大きい方が容量係数は高い値を示している。このことをも考慮すると本研究で得られた容量係数の値は妥当なものと考えられる。

3.2 酸素ガスの溶解度

空気中の酸素ガスと平衡したNaCl, Na₂SO₄あるいはFe(III)沈澱を含む水溶液中の溶存酸素濃度をウィンクラー・アジ化ナトリウム変法を用いて測定した結果をTable 2に示した。また種々の濃度でCl⁻イオンを含んだ水溶液中の

Table 2 Saturation concentration of dissolved oxygen at 26.5 °C (mol·dm⁻³)

	observed value	JIS k0102 ⁽⁴⁾
deionized water	2.48x10 ⁻⁴	2.48x10 ⁻⁴
[NaCl]=0.171 mol·dm ⁻³	2.35x10 ⁻⁴	2.34x10 ⁻⁴
[NaCl]=0.342 mol·dm ⁻³	2.16x10 ⁻⁴	2.19x10 ⁻⁴
[Fe(III)]=0.01 mol·dm ⁻³	2.48x10 ⁻⁴	—
[Na ₂ SO ₄]=0.10 mol·dm ⁻³	2.33x10 ⁻⁴	—
[Fe(III)]=0.01 mol·dm ⁻³ + [Na ₂ SO ₄]=0.02 mol·dm ⁻³	2.43x10 ⁻⁴	—

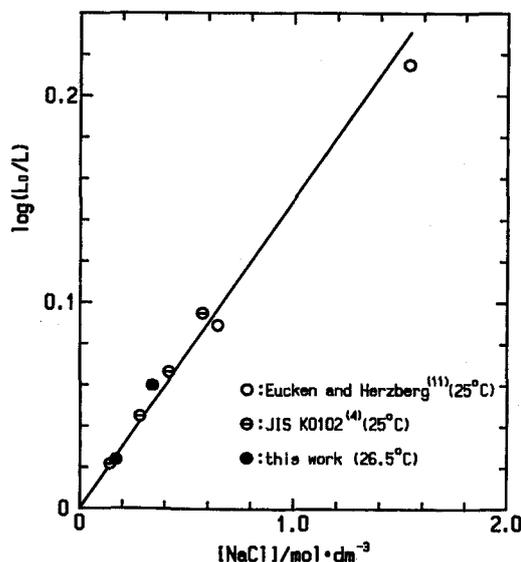
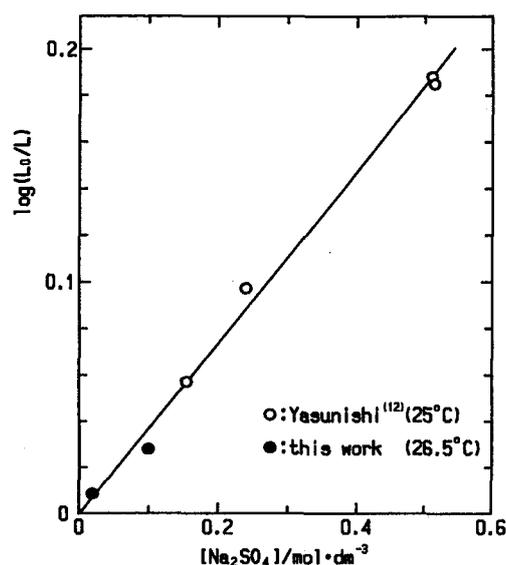


Fig. 11 Relationship between $\log(L_o/L)$ and $[NaCl]$

Fig. 12 Relationship between $\log(L_0/L)$ and $[Na_2SO_4]$

溶存酸素の飽和濃度に関してはJIS K0102⁽⁴⁾にも示されているのでそれらの値も併せて示した。

まず、本測定値とJISの値とを比較すると両者は非常に良く一致していることから、本測定操作の妥当性が裏付けられる。

次に、液中の添加NaCl濃度が増加すると溶存酸素の飽和濃度は低下した。このことは塩析効果としてよく知られる事実である。⁽¹³⁾本研究での測定値とJISの値ならびにEucken等⁽¹¹⁾の報告値を比較してFig.11に示した。この図の縦軸はNaClを含む水溶液中の溶存酸素の飽和濃度に対するNaClを含まない水溶液中の溶存酸素の飽和濃度の比の対数値である。この図に見られるように、これらの3者の測定値はともに良く一致している。

また、水溶液中の Na_2SO_4 濃度の上昇とともに溶存酸素の飽和濃度は低下した。そこで本測定値と Na_2SO_4 添加の影響を調べたYasunishi⁽¹²⁾の結果とを比較してFig.12に示した。同図に見られるように、本測定値とYasunishiの結果とはほぼ一致している。したがって、液中に $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の Na_2SO_4 が含まれると溶存酸素の飽和濃度は約0.6%低下する。

また25°CでEucken等およびYasunishiは1atmの酸素ガスと平衡するNaClあるいは Na_2SO_4 を含まない水溶液中の溶存酸素濃度を測定しているが、気相の全圧1atm、酸素ガス分圧0.209atm、水の蒸気圧0.032atmを用いて、これを空気中の酸素ガスと平衡する溶存酸素濃度に換算すると、Eucken等の値からは $2.54 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ が、またYasunishiの値からは $2.57 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ が得られる。一方、JISに示されている値は $2.53 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ であり、それらと良く一致している。

さらに、Table 2に見られるように $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のFe(III)

沈澱のみを含む水溶液中の溶存酸素の飽和濃度は脱イオン水のそれと良く一致していることから、Fe(III)沈澱は溶存酸素の飽和濃度に影響を与えないことが判った。

これらのことから、Fe(II)の酸化反応においては液中に SO_4^{2-} イオンあるいはFe(III)沈澱が含まれるが、その液の溶存酸素の飽和濃度は SO_4^{2-} イオンが存在すると低下するので、高濃度の SO_4^{2-} イオンを含む場合にはその水溶液における飽和濃度を知る必要がある。一方、 SO_4^{2-} イオンが低濃度で含まれている場合、あるいはFe(III)沈澱が含まれている場合には、JISに示されているCl⁻イオンを含まない水溶液中の飽和濃度の値を採用しても良いことが判った。

4. 結言

本研究においては連続気泡からガス・ジェットに至るまでの気泡発生頻度の高い領域で、ガラス製垂直上向きノズルから反応槽内の水溶液中に N_2-O_2 混合ガスを吹き込み、その液中の溶存酸素濃度の経時変化を測定して酸素ガスの溶解速度を求めた。混合ガス吹込みに伴う水溶液表面の上昇距離を写真撮影により測定した。さらに溶存酸素計による溶存酸素濃度の測定値は飽和濃度に対する相対濃度であるため、水溶液中に SO_4^{2-} イオンあるいはFe(III)沈澱が含まれる場合の飽和濃度をウィンクラー・アジ化ナトリウム変法を用いて測定し、これとJIS K0102に示されたCl⁻イオンを含まない水溶液中の飽和濃度の値と比較・検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) 本研究に用いた溶存酸素計は応答性、安定性、再現性ならびに溶存酸素濃度と溶存酸素計の指示値との間の直線性はいずれも良好であり、酸素の溶解による溶存酸素の経時変化を正確かつ精度良く測定することができる。
- (2) 水溶液の温度およびノズルにおける混合ガスのレイノルズ数が同じ場合には液のpHが異なっても、また液中に $ZnSO_4$ 、 Na_2SO_4 あるいはFe(III)沈澱が含まれても容量係数の値は同じであった。
- (3) 容量係数の値は液温の上昇とともに増加し、その活性化エネルギーの値は約 $15\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。
- (4) 水溶液表面の上昇距離はレイノルズ数の上昇とともに増加した。またこれから得られたガス・ホールドアップの値は従来の研究結果と良く一致した。
- (5) 容量係数の値はレイノルズ数の上昇とともに増加した。またガス・ホールドアップと容量係数の値を従来の両者の関係の研究結果と比較すると、得られた容量係数は妥当な値と考えられた。
- (6) 液中に添加されたNaClの量が増加すると溶存酸素の飽和濃度は低下した。また本測定値はJISに示された値および従来報告されている測定値と良く一致した。

(7) 液中の Na_2SO_4 濃度が上昇すると溶存酸素の飽和濃度は低下した。また $\text{Fe}(\text{III})$ 沈澱は飽和濃度に影響を与えない。したがって、液中に高濃度の SO_4^{2-} イオンが含まれる場合には、溶存酸素の飽和濃度をそれぞれ測定する必要がある。しかし SO_4^{2-} イオン濃度が低く、また $\text{Fe}(\text{III})$ 沈澱を含む場合にはJISに示されている Cl^- イオンを含まない水溶液の飽和濃度の値を採用しても良いことが判明した。

記号

a	: 比表面積	(cm^{-1})
D	: 拡散係数	($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_L	: 気泡塔内径	(cm)
d_N	: ノズル内径	(cm)
g	: 重力加速度	($\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$)
h_F	: ガス吹込み時のノズル先端と液面の距離	(cm)
h_L	: ノズル先端と静止液面との距離	(cm)
k_L	: 液側物質移動係数	($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
$k_L a$: 容量係数	(s^{-1})
L	: 塩を含んだ液での溶存酸素の飽和濃度	($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
L_0	: 純水での溶存酸素の飽和濃度	($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
p	: 分圧	(atm)
Re_N	: ノズルにおけるレイノルズ数	($-$)
S	: 気液界面面積	(cm^2)
T	: 絶対温度	(K)
t	: 時間	(s)
u	: ノズルでのガスの線速度	($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
u_G	: ガスの空塔速度	($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
V	: 液の体積	(cm^3)
X	: 溶存酸素濃度の飽和濃度に対する比	($-$)
γ	: 表面張力	($\text{g} \cdot \text{s}^{-2}$)

Δh	: ガス吹込みに伴う液面上昇距離	(mm)
ϵ_G	: ガス・ホールドアップ	($-$)
μ_G	: ガスの粘性係数	($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
ν_L	: 液の動粘性係数	($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
ρ_G	: ガスの密度	($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
ρ_L	: 液の密度	($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
[]	: 濃度	($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
[] _s	: 飽和濃度	($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

文献

- (1) D. Hammerton and F. H. Garner; *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, vol. 32(1954), 18
- (2) A. I. Johnson, F. Besik and A. E. Hamielec; *Can. J. Chem. Eng.*, vol.47(1969), 559
- (3) K. Akita and F. Yoshida; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, vol.12(1973), 76
- (4) 日本規格協会; JIS K0102, (1974), 73
- (5) 化学工学協会編; 化学工学便覧, (1968), 459, 丸善(株)
- (6) 化学工学協会編; 最近の化学工学, (1969), 89, 丸善(株)
- (7) 松田勝彦, 田中信寛, 真嶋宏; *日本鉱業会誌*, vol.93(1977), 969
- (8) 加藤康夫, 西脇昭雄; *化学工学*, vol.35(1971), 912
- (9) W. D. Deckwer, I. Adler and A. Zaidi; *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 56(1978), 43
- (10) R. A. Mashelkar and M. M. Sharma; *Trans. Instn. Chem. engrs.*, vol.48(1970), 162
- (11) A. Eucken and G. Herzberg; *Z. Physik. Chem.*, vol.195(1950), 1
- (12) A. Yasunishi; *J. Chem. Eng.(Japan)*, vol.10(1977), 89
- (13) 矢沢, 江口; *湿式製錬と廃水処理*, (1975), 21, 共立出版(株)