

外部循環式エアリフト気泡塔の物質移動特性におよぼす微量エタノール添加の影響

小合康裕・高原大輔・宮原敏郎*

岡山理科大学大学院工学研究科応用化学専攻

* 岡山理科大学工学部応用化学科

(2005年7月26日受付、2005年11月7日受理)

緒言

近年、簡単な構造、良好な液混合および低い消費電力などの利点を有することから、エアリフト気泡塔が大きな注目を集めている。エアリフト気泡塔は、廃水処理、吸収装置、発酵槽、触媒反応器および石炭の液化などの化学的および生物化学的な分野で広範囲に使用されている。とくに従来用いられている標準型気泡塔に比較して、液中での剪断力が小さいことから、菌糸体微生物、動物および植物細胞などを含む剪断に敏感で脆い細胞を用いるバイオリアクターには有効である。エアリフト気泡塔は、塔内に形成される液循環ループの場所の観点から、内部循環式エアリフト気泡塔と外部循環式エアリフト気泡塔の二種類に分けられる。内部循環式エアリフト気泡塔は更にドラフトチューブエアリフト気泡塔とスプリット（パッフル）エアリフト気泡塔に分けられる。ガスがガス分散部（ライザー）に流されると、ライザーと非ガス分散部（ダウンカマー）の間の密度差により循環液流れが生じる。ガスと液はライザー一部では上昇流れを呈し、ダウンカマー内の液は下降流を呈する。このエアリフト気泡塔の液循環の存在が標準型気泡塔と比較して、良好な熱移動および液混合を生じさせる。

外部循環式エアリフト気泡塔に関する研究としては、操作因子に基づくもの(Bello *et al.*, 1984, 1985; Hills, 1976; Choi and Lee, 1993; Miyahara *et al.*, 1997, 2001; Popovic and Robinson, 1987, 1988, 1989)および幾何学的なパラメーターに基づくもの(Popovic and Robinson, 1987; Mcmanamey *et al.*, 1984; Miyahara *et al.*, 1999) が

あるが、界面液物性に基づく研究は非常に少ない。気泡塔において、ごく微量の界面活性物質が流動および気液間の物質移動に大きく影響することが知られている。気泡群の物質移動に関して、いくつかの報告があるが、Zieminski *et al.* (1967)のものが系統的に研究された唯一の報告であろう。彼ら是有機酸およびアルコールを活性物質として添加し、ガスホールドアップ、気泡径および液側物質移動係数を検討し、界面活性物質が0~20 ppmで物質移動係数は最大値を示し、それ以上の濃度では水での値以下に減少すること、また分子量の大きい活性物質ほど物質移動係数の減少は著しいと報告している。Kelkar *et al.* (1983)は炭素数1~4のアルコールを界面活性物質として、1.6 wt%以下の水溶液でガスホールドアップを測定し、アルコールの炭素数を考慮した相関式を報告している。一方、Koide *et al.* (1985)は物質移動係数の減少は活性物質が気泡界面の液流れを阻害するとしている。Akita (1987)は気泡塔の物質移動におよぼす微量アルコールの影響について考察を行い、アルコールの炭素数の大きいほど、ガスホールドアップの増加および物質移動容量係数と物質移動係数の減少を報告している。また最近では、ゲル粒子懸濁気泡塔でのガスホールドアップおよび液側物質移動容量係数におよぼすアルコールの影響を検討し、ガスホールドアップの増加は観察されたが、物質移動容量係数はアルコールの種類および濃度により、水での値より大きくなったり小さくなるとの報告もある(Salvacion *et al.*, 1995)。しかしこれらは標準型気泡塔に対するものであり、外部循環式エアリフト気泡塔に対しては全くと言ってよいほど報告はなされていない。

そこで本研究では、外部循環式エアリフト気泡塔の物質移動特性におよぼす界面活性物質の影響を明らかにする目的で、微量のエタノールを水に添加し、ライザー一部での液側総括物質移動容量係数を実験的に考察した。さらに、ガス分散板として、二種類の多孔板および二種類の多孔質板を用い、分散板形状の相違による微量界面活性物質の影響を明らかにした。

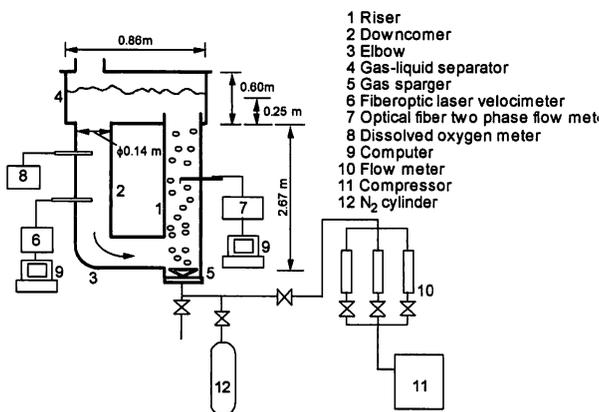


Fig. 1 Experimental apparatus

Table 1 Geometries of gas distributors

Plate	d_H [mm]	F [mm]	n_H	F [%]	F/d_H	d_p [mm]	Remarks
P-A20	2	7	253	5.16	3.5		Perforated plate
P-D20	2	20	31	0.63	10		Perforated plate
P-20	0.09			33		0.243	Porous plate
P-150	0.4			45		1	Porous plate

Perforated plates were made of Acrylic resin with 3 mm thickness and porous plates were made of brass with 5 mm thickness.

1. 実験装置と方法

実験は Figure 1 に示される外部循環式エアリフト気泡塔を用いて行われた。エアリフト気泡塔は透明アクリル樹脂製である。ライザーとダウンカマーの高さは 2.67 m であり、内径はともに 14 cm である。ガス分散板として、Table 1 に示す二種類の多孔板および二種類の多孔質板を用いた。塔全体の液側総括物質移動容量係数、 K_{LaT} は動的ガス吸収法 (Chisti *et al.*, 1990; Popovic and Robinson, 1989) によって決定された。まず、窒素ガスが塔に流され、液中の溶存酸素が除去される。その後、空気が塔内に流される。液中の溶存酸素濃度の時間的変化が溶存酸素計 (YSI Japan 製 Model 58) にて測定され、ペンレコーダー (横河電機株製 Model 3711) で記録された。溶存酸素計のプロープ (YSI Japan 製 Model 5739) はダウンカマーの上部に設置された。液相では完全混合を仮定し、時間に対する酸素濃度の片対数プロットの傾きから、 K_{LaT} が決定される。気泡径、 d_b 、ライザー中の局所ガスホールドアップ、 ε_{Gr} はガス分散板から 1.33 m 上方に設置された光ファイバー二相流計測システム (日本カノマックス株製 System 7933) で測定された。この測定法では、 d_b は気泡が光ファイバープロープを通過する時間、 Δt と気泡の上昇速度、 U_b から次式により計算される。

$$d_b = U_b \Delta t \quad (1)$$

U_b は上昇気泡のドップラー信号、 Δf_G から計算される。

$$U_b = \lambda \Delta f_G / 2n_G \quad (2)$$

ここで λ は He-Ne レーザーの波長であり、 n_G は空気の屈折率である。 ε_{Gr} は $\varepsilon_{Gr} = \Sigma \Delta t / T$ (T はサンプリング時間) で計算される。 d_b 、 U_b および ε_{Gr} はライザー中心から半径方向に 7 点 ($r=0, \pm 0.02, \pm 0.04, \pm 0.06$ m) で測定された。体面積平均気泡径は $d_{VS} = \Sigma N d_b^3 / \Sigma N d_b^2$ から計算され、ガスホールドアップの断面平均値、 ε_G が得られた。

空気流量はガス流れ系に取り付けられた校正済みのロータメータで測定した。エタノール濃度は 0.1~0.25 wt% の範囲で変化させた。なおこの程度のエタノール添加により、液物性である、密度、粘度および表面張力にはほとんど変化が無いことは予備実験で確かめた。

2. 結果および考察

2-1 液側総括物質移動容量係数におよぼす微量エタノール添加の影響

本実験での外部循環式エアリフト気泡塔ではダウンカマーにはほとんど気泡は同伴されないことが観察された。そこで物質移動はほとんどライザーで起こると考えられるので、 K_{LaT} から液側総括物質移動容量係数、 K_{LaR} を求めるのに次式を使用した (Popovic and Robinson, 1989)。

$$K_{LaR} = K_{LaT} (1 + A_D / A_R) \quad (3)$$

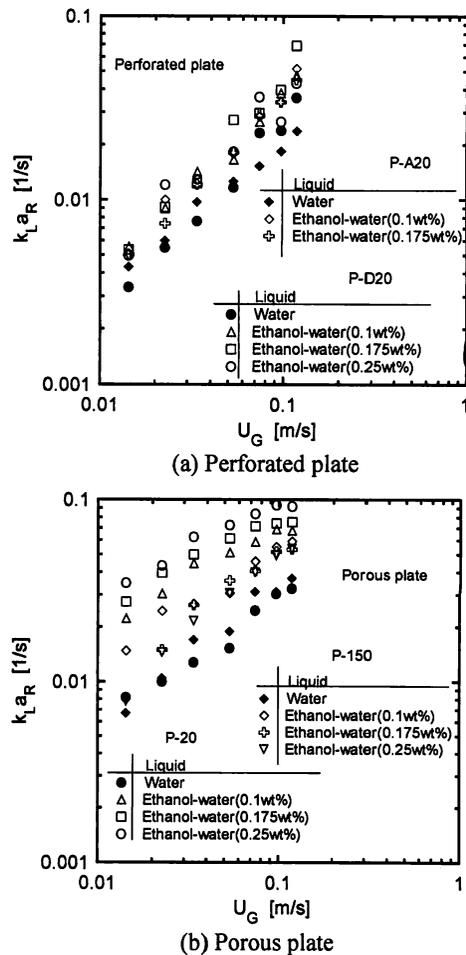
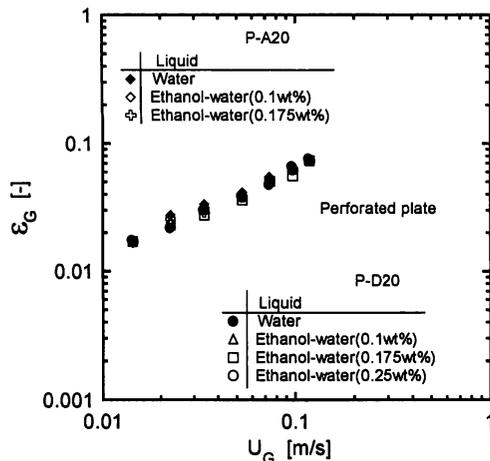


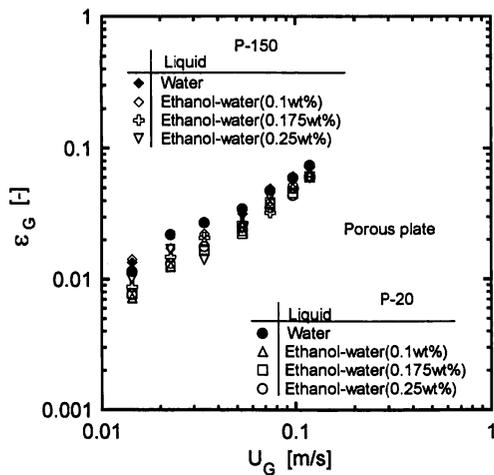
Fig. 2 Liquid-phase volumetric mass transfer coefficient

ここで、 A_D および A_R はダウンカマーとライザーの断面積である。本実験では、全液量に対するライザーとダウンカマーの接続部の体積 (3.4%) は無視した。それゆえ $A_D / A_R = 1$ である。Figure 2 は空塔ガス速度の増加による K_{LaR} への微量エタノール添加の影響を多孔板および多孔質板の場合に対して示している。この図より、微量のエタノールを水に添加すると、 K_{LaR} は多孔板の場合にも、多孔質板の場合にも水の場合の値より大きくなっている。多孔質板の場合には、エタノール濃度の影響はさほど認められないが、多孔質板の場合には、エタノールの濃度が濃くなるほど K_{LaR} は大きくなっている。とくに、多孔質板の場合には水の場合の 2 倍程度の K_{LaR} の増加を示しているが、P-20 の多孔質板の場合には水の場合の 4~5 倍程度の K_{LaR} の増加がみられる。P-20 と P-150 の多孔質板は Table 1 に示すように、平均孔径に 4 倍強の差があることから、平均孔径の小さいものほどエタノール添加の影響が大である。水に微量のエタノールを添加すると、 K_{LaR} が大きくなる要因は K_{LaR} 中の液側総括物質移動係数 K_L そのものの増加と気液界面積、 a_R の増加のいずれかに起因すると考えられる。

そこで、気液界面積の指標であるガスホールドアップ、 ε_G を空塔ガス速度、 U_G に対して Figure 3 に示



(a) Perforated plate

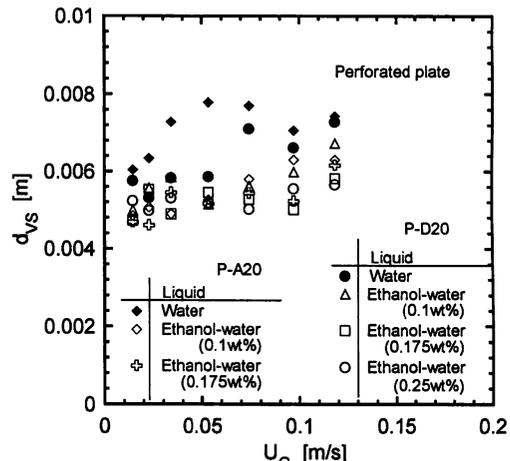


(b) Porous plate

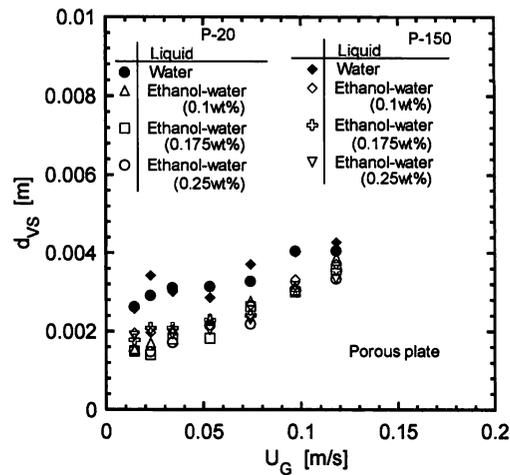
Fig. 3 Gas holdup

す。図より多孔板を用いた場合にはエタノール添加の影響はほとんどみられない。しかし、多孔質板を用いた場合、 ϵ_G は全ガス速度の範囲で若干小さい。

Figure 4にガスホールドアップと同様、気液界面積と密接な関係にある気泡の体面積平均径、 d_{VS} を U_G に対して示す。明らかに、エタノール添加により気泡径は、多孔板および多孔質板の双方の場合に小さくなっている。この現象に対する主たる原因は、界面活性物質であるエタノールが気泡表面に吸着し、ガス分散板での発生時の気泡の合体が阻止されること、さらに液中を気泡が上昇する際の気泡の合体が阻止されることによると思われる。注目すべきは、多孔質板を用い、エタノールを添加した場合の気泡径が2 mm弱~3 mm強程度に分布していることである。Tadaki and Maeda (1963)が報告しているように、この程度の気泡径の範囲では、丁度気泡が回転楕円体を示す領域にあり、この領域では気泡径の減少につれ気泡の上昇速度が増加する。気泡の上昇速度が増加すればガスホールドアップは減少する。これが前述の多孔質板を用い、エタノールを添加した場合にガスホールドアップがやや減少することの原因と考えられる。



(a) Perforated plate



(b) Porous plate

Fig. 4 Sauter mean bubble diameter

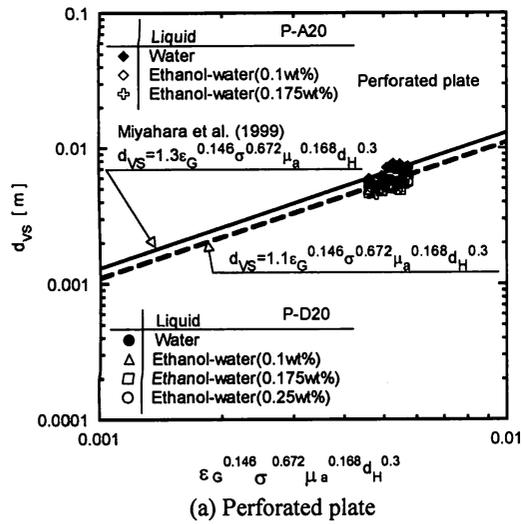
外部循環式エアリフト気泡塔での気泡径の推算はこのようにガスホールドアップや後述する気液界面積の推算に必要である。そこで、著者ら(Miyahara *et al.*, 1999, 2001)のエタノールを添加しない場合に多孔板および多孔質板に対しての相関に基づいて、本実験値を整理した結果をFigure 5に示す。図中の実線はエタノールを添加しない場合に得た多孔板および多孔質板に対する結果であり、破線がエタノールを添加した場合の結果であり、次式で相関される。

$$d_{VS} = 1.1\epsilon_G^{0.146} \sigma^{0.672} \mu_a^{0.168} d_H^{0.3} \quad \text{Perforated plate} \quad (4)$$

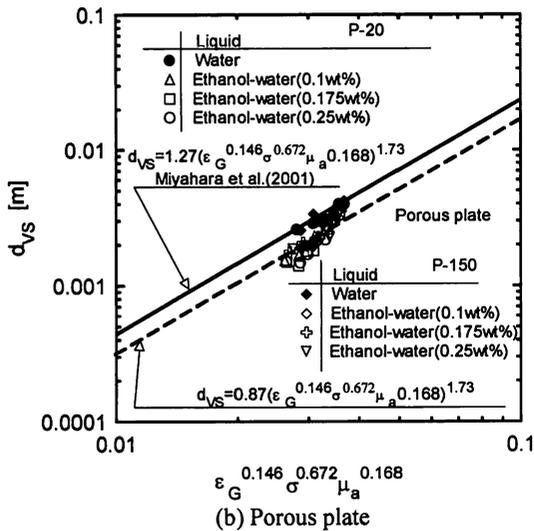
$$d_{VS} = 0.87 \left(\epsilon_G^{0.146} \sigma^{0.672} \mu_a^{0.168} \right)^{1.73} \quad \text{Porous plate} \quad (5)$$

Figure 3およびFigure 4の ϵ_G と d_{VS} からライザー部での気液界面積は、 $a_R = 6\epsilon_G / d_{VS}$ から計算される。

Figure 6に多孔板の場合と多孔質板の場合にエタノールを添加したときの a_R を U_G に対して示す。いずれの分散板の場合にもエタノール添加の影響は、Figure 2



(a) Perforated plate



(b) Porous plate

Fig. 5 Correlation of Sauter mean bubble diameter

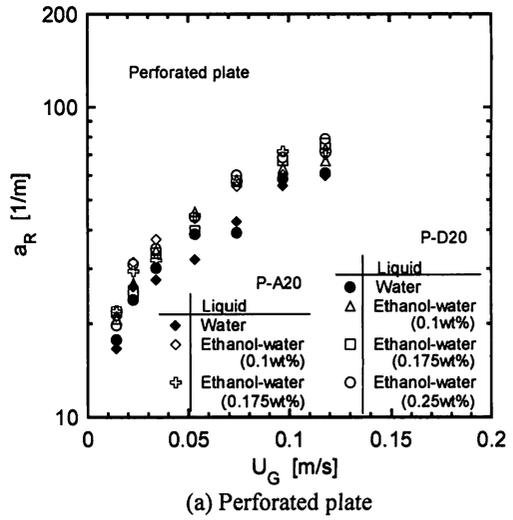
でみられた液側総括物質移動容量係数のエタノール添加による増加ほど顕著にはみられず、若干大きくなる程度である。

外部循環式エアリフト気泡塔で、気液界面積を知ることが、物質移動の観点から重要と思われるので、Figure 7に著者ら(Miyahara *et al.*, 1999, 2001)のエタノールを添加しない場合に、多孔板および多孔質板に対するの相関にならない、本実験結果を整理して示す。図中の実線がエタノールを添加しない場合の結果であり、破線がエタノールを添加した場合の結果であり、次の相関式を得る。

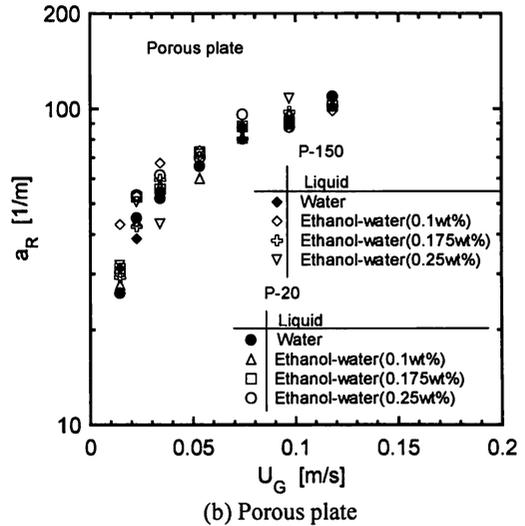
$$a_R = 0.16 \epsilon_G^{0.973} \sigma^{-0.766} \mu_a^{-0.192} d_H^{-0.869} \quad \text{Perforated plate} \quad (6)$$

$$a_R = 89 \epsilon_G^{0.973} \sigma^{-0.766} \mu_a^{-0.192} \quad \text{Porous plate} \quad (7)$$

Figure 2での $K_L a_R$ を Figure 6の a_R で除することにより液側総括物質移動係数, K_L , が求められる。得られた



(a) Perforated plate



(b) Porous plate

Fig. 6 Gas-liquid interfacial area

K_L を U_G に対して示したものが Figure 8 である。多孔板を用いた場合には、エタノール添加により K_L が 2 倍程度大きい。しかしながら、多孔質板を用い、エタノールを添加した場合には K_L はエタノールを添加しない場合より、4~5 倍大きくなっている。Figure 6 での a_R とこの図から、Figure 2 で示したエタノール添加による $K_L a_R$ の増加は、 a_R の増加より K_L の増加が大きく寄与していることがわかる。

以上のことを総括的に考察すると、多孔板の場合も多孔質板の場合も、エタノールを微量添加すると液側総括物質移動容量係数が大きくなる原因は、ガス分散板での発生時の気泡の合体が阻止され、また液中を上昇する気泡の合体が阻止される。結果として、エタノールを添加することにより、より小さな気泡が生成することになる。小さな気泡内の圧力は大きな気泡に比較して大きくなる。そのため気泡内の移動成分の分圧が大きくなり、 K_L が大きくなるのが最大の原因であろう。とくに多孔質板を用いた場合にその影響が顕著なのは、多孔板に比べてより小さな気泡が生成するた

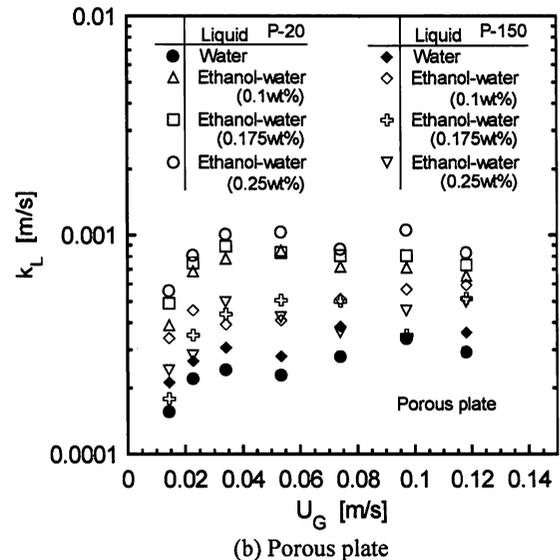
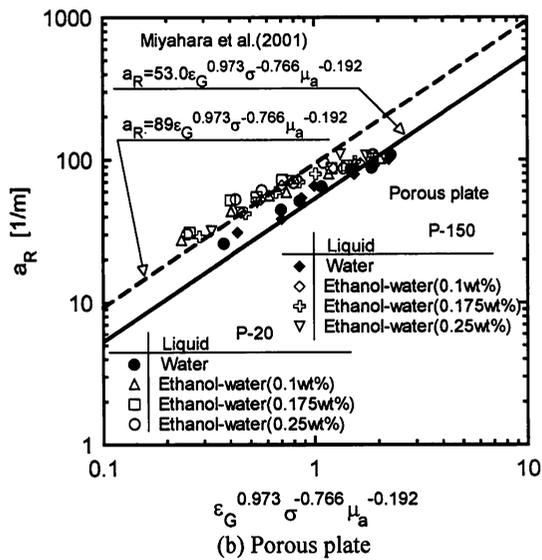
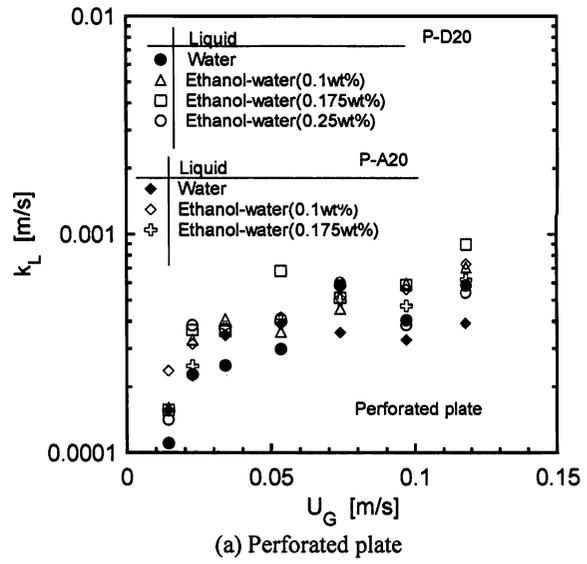
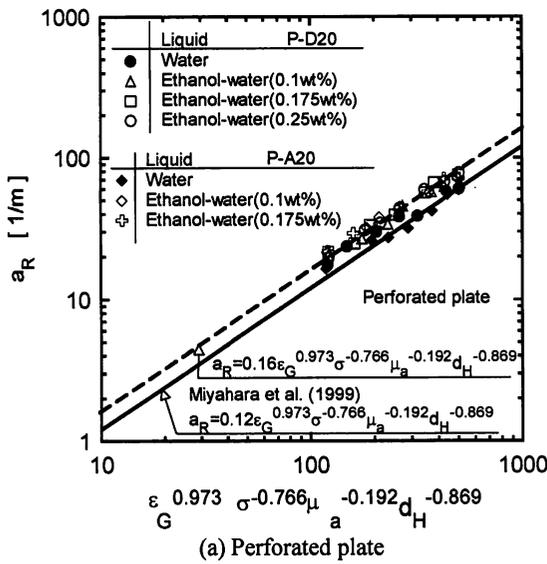


Fig. 7 Correlation of gas-liquid interfacial area

Fig. 8 Liquid phase mass transfer coefficient

めであろう。

2-2 微量エタノールを添加した場合の液側総括物質移動容量係数の相関

これまでに、微量のエタノールを添加すると、多孔板あるいは多孔質板を用いた場合、 $K_L a_R$ が大きくなることを明らかにした。外部循環式エアリフト気泡塔を使用する場合、わずかに界面的に汚れた系であれば、本結果が適用できると考えられる。そこで、微量エタノールを添加した場合の $K_L a_R$ の相関を試みた。さて、標準型気泡塔の物質移動容量係数は、 U_G と d_{vs} の関数として表現されると Schügerl *et al.* (1977) が報告している。Okada *et al.* (1996) および Miyahara *et al.* (1999, 2001) は、多孔板および多孔質板を用いた場合の結果を、Schügerl *et al.* (1977) の相関にならひ、Figure 9 に示すように整理した。図中の実線は、Okada *et al.* (1996) および Miyahara *et al.* (1999, 2001) が多孔板および多孔質

板に対して得た相関である。本実験結果をみると、多孔板の場合で、微量のエタノールを添加したばあひの結果はほぼ既往の結果で表される。しかしながら、多孔質板の場合の結果は、 $K_L a_R$ の増加割合が多孔板の場合より大きいためか若干大きな値となり、図中の破線で示される次の相関式が得られる。

$$K_L a_R = 1.56 \times 10^{-3} \left(\frac{U_G}{d_{vs}} \right)^{1.1} \text{ Porous plate} \quad (8)$$

結言

外部循環式エアリフト気泡塔の物質移動特性におよぼす微量エタノール添加の影響を多孔板および多孔質板別に検討し、以下の知見を得た。

- 1) 液側総括物質移動容量係数は、微量のエタノール

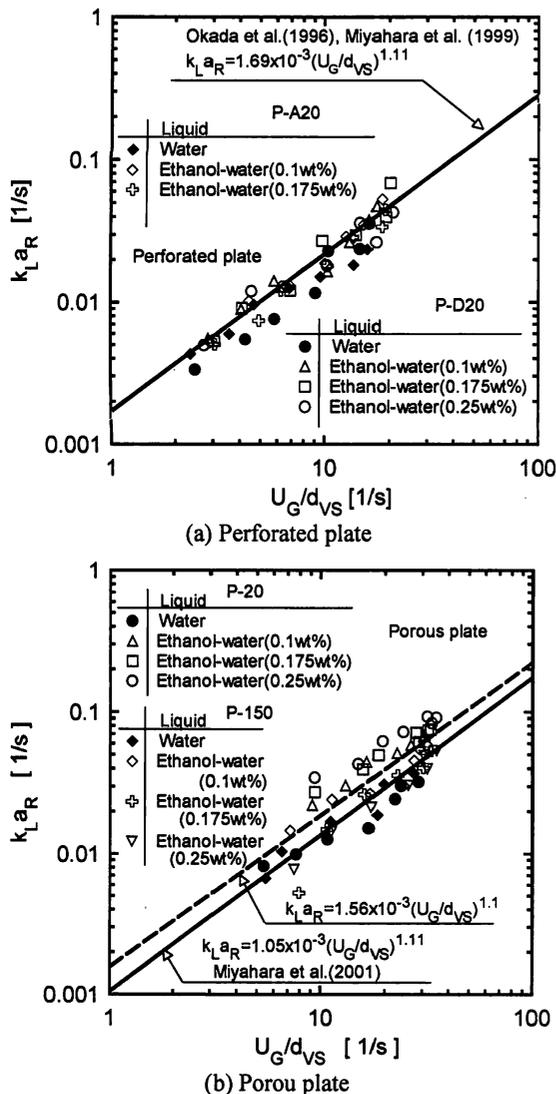


Fig. 9 Correlation of liquid-phase volumetric mass transfer coefficient

を添加すると大きくなる。とくに多孔質板の場合に顕著である。

- 2) 気液界面積は微量のエタノールを添加してもさほど大きな影響はない。
- 3) 液側総括物質移動係数は微量のエタノールを添加すると大きくなり、多孔質板の場合その影響は顕著である。
- 4) 液側総括物質移動容量係数が微量のエタノールを添加すると大きくなることは、容量係数中の気液界面積よりも、物質移動係数の増加の寄与が大きい。その原因は、微量エタノールの添加により、気泡発生時および上昇時での気泡の合体が阻止され、小さな気泡が生成され、気泡内移動成分の分圧の増加が主たる原因である。
- 5) 微量エタノールを添加した場合の多孔板および多孔質板を用いた場合の液側総括物質移動容量係数の相関式を得た。

Nomenclature

A_D	= cross-sectional area of downcomer, m^2
A_R	= cross-sectional area of riser, m^2
a_R	= specific interfacial area per unit gas-liquid dispersion volume in riser, m^{-1}
a_T	= specific interfacial area per unit gas-liquid dispersion volume in column, m^{-1}
d_b	= bubble diameter, m
d_H	= hole diameter, m
d_p	= particle diameter, m
d_{VS}	= Sauter mean bubble diameter, m
F	= free area
Δf_G	= Doppler signal of rising bubble, 1/s
K_L	= liquid-phase overall mass transfer coefficient, m/s
$K_L a_R$	= liquid-phase overall volumetric mass transfer coefficient based on gas-liquid dispersion volume in riser, 1/s
$K_L a_T$	= liquid-phase overall volumetric mass transfer coefficient based on gas-liquid dispersion volume in column, 1/s
N	= number of bubbles
n_G	= refractive index of air
n_H	= number of holes
P	= pitch, m
T	= total time of sampling, s
Δt	= time, s
U_b	= bubble rise velocity, m/s
U_G	= superficial gas velocity, m/s
ε_G	= gas holdup in riser
ε_{Gr}	= local gas holdup in riser
μ_a	= liquid viscosity, $Pa \cdot s$
λ	= wave length of He-Ne Laser, m
ρ_L	= liquid density, kg/m^3
σ	= surface tension, N/m

Literature Cited

- Akita, K., "Effect of Trace Alcohol on Mass Transfer in Gas Bubble Column," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **13**, 181-187 (1987)
- Bello, R. A., C. W. Robinson and M. Moo-Young; "Liquid Circulation and Mixing Characteristics of Airlift Contactors," *Can. J. Chem. Eng.*, **62**, 573-577 (1984)
- Bello, R. A., C. W. Robinson and M. Moo-Young; "Gas Holdup and Overall Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Airlift Contactors," *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 369-381 (1985)
- Chisti, Y., M. Kasper and M. Moo-Young; "Mass Transfer in External-Loop Airlift Bioreactors Using Static Mixers," *Can. J. Chem. Eng.*, **68**, 45-50 (1990)
- Choi, K. H. and W. K. Lee; "Circulation Liquid Velocity, Gas Holdup and Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in External-Loop Airlift Reactors," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **56**, 51-58 (1993)
- Hills, J. H.; "The Operation of a Bubble Column at High Throughputs I. Gas Holdup Measurement," *Chem. Eng. J.*, **12**, 89-99 (1976)
- Kelkar, B. G., S. P. Godbole, M. F. Nonath and Y. T. Shah; "Effect of Addition of Alcohols on Gas Holdup and Backmixing in Bubble Columns," *AIChE Journal*, **29**, 361-369 (1983)

- Koide, K., S. Yamazoe and S. Harada; "Effects of Surface-Active Substances on Gas Holdup and Gas-Liquid Mass Transfer in Bubble Column," *J. Chem. Eng. Japan*, **18**, 287-292 (1985)
- McManamey, W. J., D. A. J. Wase, S. Raymahassay and K. Thaynithy; "The Influence of Gas Inlet Design and Gas Holdup Values for Water and Various Solutions in a Loop-Type Airlift Fermenter," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **34B**, 151-164 (1984)
- Miyahara, T., H. Hamanaka, T. Takino, Y. Akagi and K. Okada; "Gas Holdup, Gas-Liquid Interfacial Area and Mass Transfer Coefficient in External-Loop Airlift Bubble Column Containing Low Density Particles," *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 958-961 (1997)
- Miyahara, T., H. Hamanaka, T. Umeda and Y. Akagi; "Effect of Plate Geometry on Characteristics for Fluid Flow and Mass Transfer in External-Loop Airlift Bubble Column," *J. Chem. Eng. Japan*, **32**, 689-695 (1999)
- Miyahara, T., T. Umeda and Y. Akagi; "Gas Holdup, Gas-Liquid Interfacial Area and Mass Transfer in an External-Loop Airlift Bubble Column with a Porous Plate," *The Bulletin of Okayama University of Science*, No.37A, 179-182 (2001)
- Okada, K., Y. Nagata and Y. Akagi; "Effect of Packed Bed on Mass Transfer in External-Loop Airlift Bubble Column," *J. Chem. Eng. Japan*, **29**, 582-587 (1996)
- Popović, M. and C. W. Robinson; "The Specific Interfacial Area in External-Circulation-Loop Airlift and a Bubble Column-I Aqueous Sodium Sulphite Solution," *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2811-2824 (1987)
- Popović, M. and C. W. Robinson; "External Circulation-Loop Airlift Bioreactors: Study of the Liquid Circulating Velocity in Highly Viscous non-Newtonian Liquids," *Biotechnol. Bioeng.*, **32**, 301-312 (1988)
- Popović, M. and C. W. Robinson; "Mass Transfer Studies of External-Loop Airlifts and a Bubble Column," *AIChE Journal*, **35**, 393-405 (1989)
- Salvacion, J. L., M. Murayama, K. Ohtaguchi and K. Koide; "Effects of Alcohols on Gas Holdup and Volumetric Liquid-Phase Mass Transfer Coefficient in Gel-Particle-Suspended Bubble Column," *J. Chem. Eng. Japan*, **28**, 434-442 (1995)
- Schügerl, K., J. Lücke and U. Oels; *Biotechnology*, in *Adv. Biochem. Eng.*, Edited by T. K. Ghose, A. Fiechter and N. Blakebrough, Vol.7, pp. 1-81, Springer Verlag, Berlin, Germany (1977)
- Tadaki, T. and S. Maeda; "The Size of Bubbles from Single Orifices," *Kagaku Kogaku*, **27**, 147-155 (1963)
- Zieminski, S. A., S. Caron and R. B. Blackmore; "Behavior of Air Bubbles in Dilute Aqueous Solutions," *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **6**, 233-242 (1967)

Effect of Trace Ethanol on Mass Transfer in External-Loop Airlift Bubble Column

Yasuhiro OGO, Daisuke TAKAHARA and Toshiro MIYAHARA*

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,

** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,*

Okayama University of Science,

1-1, Ridai-cho, Okayama 700-0005, Japan

(Received July 26, 2005; accepted November 7, 2005)

In a bubble column, a trace surface active substance significantly affects the liquid flow and the mass transfer. Experiments were carried out to understand the effect of addition of trace ethanol on mass transfer in external-loop airlift bubble column with a perforated plate or a porous plate. As a result, the addition of trace ethanol to water causes the increase in liquid-phase overall volumetric mass transfer coefficient, especially the remarkable increase for porous plate. This is probably due to the fact that the bubble coalescence is hindered at the plate and in the liquid, leading to the formation of small size bubbles, and the partial pressure of transfer component becomes large. Remarkable increase in liquid-phase overall volumetric mass transfer coefficient for porous plate may be attributed to the formation of small bubbles compared to perforated plate.