

## 連続濃縮器を用いた大気中ガス状硝酸の測定

栗田 恵子 青木 一幸

### 1 はじめに

微量の大気汚染物質の測定においては高度の濃縮操作が必要である。このために通常は1〜2時間程度のサンプリングが必要であり汚染物質の速い濃度変化を調べることは困難であった。

さて、筆者らは超低濃度のNO<sub>2</sub>測定器の<sup>1)2)</sup>開発過程において、新しい濃縮方式の可能性を見いだした。すなわち垂直に立てた円管に十分大量のガスを流すことにより吸収液を壁面を伝って上昇させることができるのである。この際、適当な操作条件を選ぶならば、液は層流状態を保って流れるのでミストは全く発生せず、理想的条件でガス吸収を行うことが出来る。これにより高度の濃縮倍率と速い応答性を同時に達成することが可能となる。筆者らはこれを大気中の硝酸ガスの測定に応用し、その結果は既に報告した。<sup>3)</sup>ここでは最適な操作条件を決定するための工学的見地からの検討結果を報告する。

### 2 実験

#### (1) 装置の構成

図1に連続濃縮器の略図を示した。吸収液は送液ポンプを通して円内bに示した液入口(テフロン製)から送られる。吸収管出口の吸収液の吸い取り口は円内aのようになっており、吸い取りは送液速度の2倍の速さに設定したポンプPs2で行われ、ポンプPs2から出てくる気体と液体の混合物は多孔質テフロンでできたチューブ(ポアフロンチューブ 内径: 1, 外径: 2, 長さ: 60 mm, 住友電工製TB-21)により気体と液体が分離される。分離された液体はUV吸収検出器へ導入される。

UV吸収検出器はフローセル仕様の応用分光製UVILOG5ⅢAを用い、硝酸の測定は210nmで行った。

#### (2) 硝酸ガスとゼロガス

硝酸ガスは硝酸(61%)と濃硫酸を1:1で混合したものから、ディフュージョンセル法で発生させた。温度は水冷により0℃に保ち、キャリアーとして窒素(10ml/min)を用いた。これにより150ppmの硝酸ガスが得られた。濃度の決定は、蒸留水に吸収させてから吸光度法によった。

ゼロガスは無声放電で発生させたオゾンを室内空気に加えた後、活性炭に通して調製した。

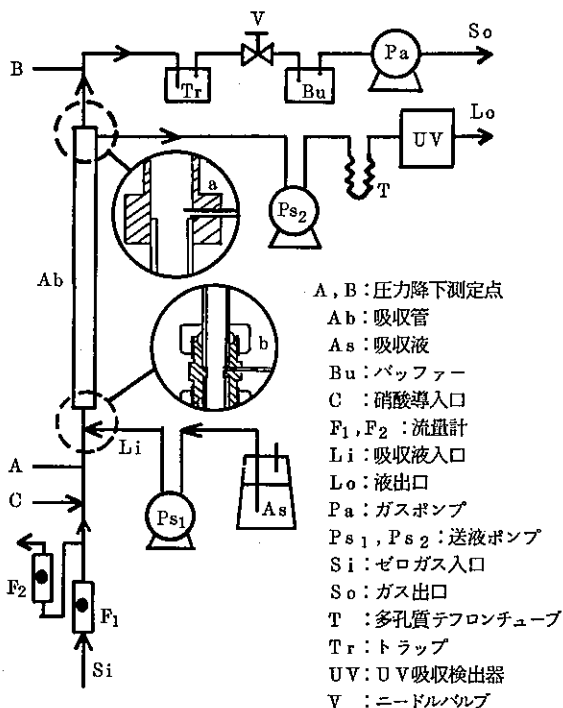


図1 連続濃縮器

(3) 硝酸ガスの吸収実験

管径 (4, 6, 7mm), 管長 (20, 40, 60, 120cm) 及び流量 (7.5~25 ℓ/min) を変えて行った。Siからはゼロガスを送り込まれ、流量計F1を通った後、吸収管に入る。吸収管内のガス流量はポンプPaとニードルバルブVで規定され、過剰なガスは流量計F2を通過してから捨てられる。吸収管に入るガス流量はF1とF2との流量の差から求めた。硝酸ガス (150ppm, 10ml/min) はCより導入され、ゼロガスと混じり100ppb程度に希釈される。

(4) その他

圧力降下は図1のA, B点に水柱マンノメーターをつなぎ測定した。管内液量は装置が定常状態に達した後、送液と送気を同時に停止し、吸収管内の液量を測定した。

3 結果と考察

(1) 臨界ガス流量

吸収管内の液の流れには、外観的にはっきり区別することのできる二つの状態が存在する。ガス流量が臨界値以下の時は、管内の液量は多く、バブリングとミストの

発生が認められる。しかしガス流量が臨界値を越えると管内の液は大部分排出されてしまい、ミストの発生するバチバチという音も聞こえなくなる。この時、液は壁面を均一に濡らしつつ上昇するのが観察される。管内の液量からこの時の液膜の厚さを求めると、20-100μという値が得られる。

これに対応して管内圧力降下にも二つの領域が認められる。図2に示すように、ガス流量対圧力特性は、低流量域では右下がりとなっているが高流量域では右上がりとなっている。そして右上がりの部分の圧力降下は、液が無い場合のそれに近い値になっている。

(2) 層流液膜モデル

以上のような観察結果から、臨界点以上では次のような単純化が許されるであろう。

ア 表面張力によって生ずる液膜の表面の波は、全体の流れには影響を及ぼさない。

イ したがって、液体は気体から一定のせん断応力を受け、壁面を層流状に流れる。

ウ 気体は液体の影響を受けずに流れる。

管内の液の流れを記述するために図3-aの様に座標軸を取ると、粘性力と重力の釣合から、

$$\mu \frac{d^2 u}{dy^2} = \rho g \quad \text{①}$$

となる。

ここに、 $\mu$ : 液体の粘性係数 (dyn · s/cm<sup>2</sup>)

$\rho$ : 液体の密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$g$ : 重力加速度 (cm/s<sup>2</sup>)

$u$ : 液膜内の流速 (cm/s)

である。液膜の厚さを  $\delta$  とし、気液界面におけるせん断

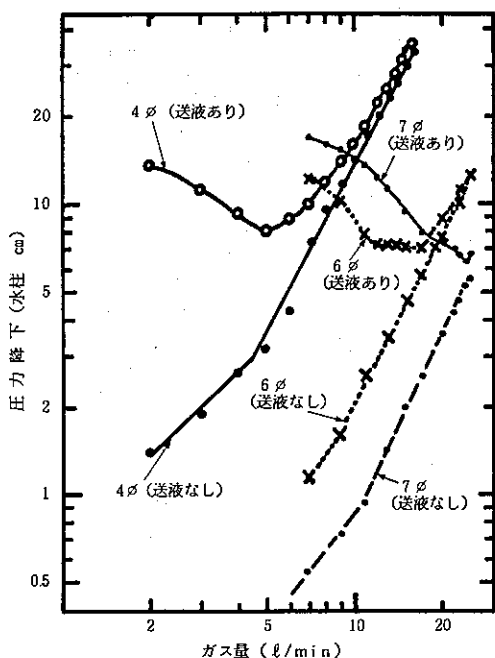


図2 圧力降下と管径、ガス流量の関係 (送液: 0.8ml/min)

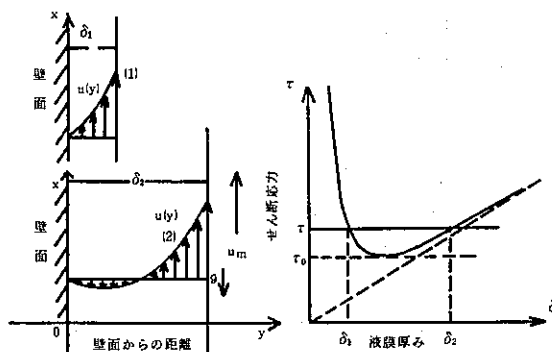


図3 a 一定流速下におかれた垂直平板上の液速分布 b せん断応力と液膜の厚みの関係

応力を $\tau$ として①式を積分すると、液膜内の流速分布 $u$ が得られる。

$$u = \frac{1}{\mu} \left\{ \frac{\rho g}{2} y^2 + (\tau - \rho g \delta) y \right\} \dots \textcircled{2}$$

②式を $y$ で積分してから管の内周の長さ $\pi d$  ( $d$ : 管径) を乗ずると、送液量 $Q$ が得られる。これを变形すると、

$$\tau = \frac{2\mu Q}{\pi d \delta^2} + \frac{2\rho g \delta}{3} \dots \textcircled{3}$$

となる。これをグラフにしたものが図3-bである。これから $\tau$ には下限値 $\tau_0$ が存在することが分かる。これ

表1 ガス流量を変化させた場合の各管での最小圧力降下 (送液0.8ml/min)

管径	圧力降下 (cm水柱)	
	計算値	測定値 (臨界ガス流量)
4φ	11.23	8.0 (5 l/min)
6φ	6.17	7.1 (15 l/min)
7φ	5.02	6.2 (24 l/min)

は液膜の重量を支えるための力の限界値であるから、 $\tau_0$ 以下では管内は液であふれバブリングが始まるはずである。すなわち、 $\tau_0$ は臨界ガス流量における壁面せん断応力を表しているはずである。表1は $\tau_0$ から求めた圧力降下の値と、図2から得られる臨界点での圧力降下を比較したものである。両者はほぼ一致しており、このような簡単なモデルでも液気二相流の特徴を捕えることができていることを示している。

さて、③式には下限値 $\tau_0$ よりも大きい $\tau$ に対して、二つの解 $\delta_1$ と $\delta_2$ が存在する(図3-b)。 $\delta_2$ の方は図3-a-(2)に示したように壁面付近に逆流域を持つ解であるが、この解に相当する流れは不安定で物理的には不可能である。なぜならば、何らかの原因で液膜の厚みが増した場合を考えると、そのためにガスの通路がせままり、ガス流速が増大する。これは $\tau$ の増大をもたらし、 $\tau$ の増大は液膜を更に厚くする方向に働くので、液膜は際限なく厚くなり続けるからである。このことを考慮に入れて液膜の厚さを計算し、管内液量を求めたものが図4である。計算に必要な $\tau$ の値は管内圧力降下の実測値から求めた。ガス流量が21 l/minの時は実測と計

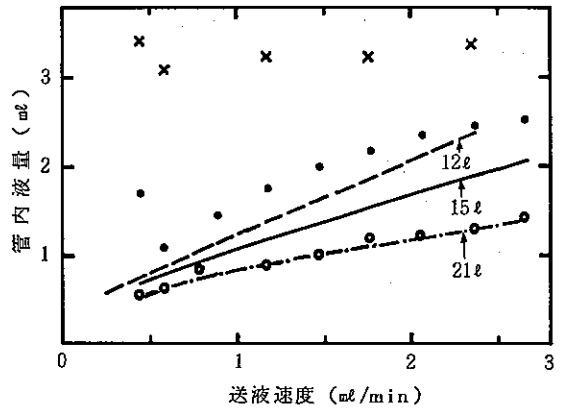


図4 管内液量と送液量の関係

× : 12 l 実測値    ○ : 21 l 実測値  
● : 15 l "    線 : 計算値

算は極めてよく一致しているが、ガス流量が小さくなると両者のずれは大きくなる傾向にある。これはモデルが液膜の表面に発生する波動を考慮していないためであると考えられる。

(3) 吸収率

臨界点以上のガス流量における総括物質移動係数 $K$ を次式により求めた。

$$K = \frac{-d}{4} \left( \frac{U_m}{L} \right) \ln \left( \frac{C_o}{C_i} \right)$$

ここに、 $C_i, C_o$ : 吸接管入口及び出口の気相の硝酸濃度

$L, d$ : 管長及び管径 (cm)

$U_m$ : 平均ガス流速 (cm/s)

である。つぎに $K$ をもとに次式から Chilton-Colburn の $j$ -factorを求めた。

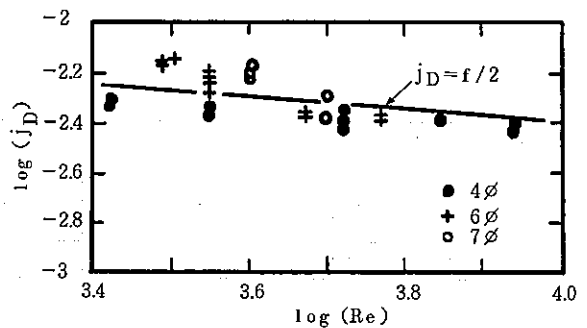


図5 ReとjDの関係

$$j_D = Sh / (Re \cdot Sc^{1/3}), \quad Sh = K \cdot d / D$$

ここに、Re: レイノルズ数

Sc: シュミット数

D: 拡散係数

である。結果を図5に示す。

測定値は Chilton-Colburn のアナロジー理論から期待される範囲に入っていることが分かる。すなわち、吸気管内における物質移動速度は通常の円管内におけるものと同程度であることが結論される。

(4) 粒子の影響

連続濃縮器は高い濃縮倍率を得るために大きいガス流量で使われる。そのため管内のガス流は乱流になることが多い。乱流中では粒子は管壁に垂直な速度成分を持つので慣性効果により壁面に捕捉されることになる。その結果大気中の硝酸塩粒子による妨害の可能性が出てくる。そこで、粒子に対する捕集率を次の Friedlander の式にしたがって試算した。

$$\frac{k}{V_{av}} = \frac{\rho^2 d_p^4 \rho_p^2 V_{av}^4 v}{6.1 (10)^5 \mu^4} \left( \frac{f}{2} \right)^{5/2}$$

ここに k : 粒子の移動係数 (cm/min)

V<sub>av</sub>: 平均ガス流速 (cm/min)

f : 摩擦係数

d<sub>p</sub> : 粒子径 (cm)

ρ<sub>p</sub> : 粒子の密度 (g/cm<sup>3</sup>)

6φ×1200mmの吸気管を用いた場合、ガス状硝酸をほぼ100%捕集するサンプル流量は15ℓ/minである。そこでこの条件での粒子の捕集率を求めると、表2のようになる。微小粒子が妨害する可能性はないといえるが、粗大粒子は数%妨害する可能性がある。

4 結 論

中空の管を用いた並流方式の吸収機構に関して、装置の設計に必要な次のような性質を明らかにした。

(1) 管内のガス流量が臨界点以下の場合、液の流れは乱流状態となり、ミストが発生する。臨界点以上の場合、層流状態となり、ミストは発生しない。

(2) 臨界点以上におけるガス吸収率は、円管内物質移動の標準的理論から計算できる。

(3) 臨界点以上における液体の流れは、気液界面でのせん断応力、重力、粘性力の釣合を考慮したモデルによって記述され、次のようになる。

$$\tau = 4 \mu Q / \pi d \delta^2 + 2 \rho g \delta / 3$$

参考文献

- 1) 栗田恵子, 青木一幸: 前置濃縮器を用いた低濃度 NO<sub>2</sub>の連続測定, 東京都環境科学研究所年報 1987, p50~54.
- 2) 栗田恵子, 青木一幸: 前置濃縮器を用いた低濃度 NO<sub>2</sub>の連続測定, 大気汚染学会誌, 22, 4, p296~300 (1987).
- 3) 栗田恵子, 青木一幸: 連続濃縮器による大気中硝酸ガスの測定, 大気汚染学会講演予稿集, 8105 (1987).
- 4) 浅野康一: 物質移動論, 共立出版, (1976).
- 5) S.K.Friedlander, H.F.Johnstone: Deposition of Suspended Particles from Turbulent Gas Streams, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 7, p1151~1156 (1957).

表2 粒子の影響 (捕収率%) の見積り<sup>5)</sup>

[ 6 φ 1200mm, 15 ℓ / min ]

粒径 組成 μ	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NaNO <sub>3</sub>	0.001	0.01	0.19	0.90	3.0	7.1	14.1	24.4	38.1	53.7	69.1
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.001	0.007	0.59	0.59	1.8	4.4	9.0	16.0	25.8	38.0	51.7