流動層の基礎^{*}

Fundamentals of Gas Fluidization Technology

諸岡 成治^{**}

MOROOKA Shigeharu

草壁 克己^{**}

KUSAKABE Katsuki

Abstract The fluidization technology for gas-solid systems was overviewed. The stress was put on behavior of gas bubbles, properties of emulsion phase, description of powder groups, axial mixing of solids, and modeling of fluidized-bed contactors. The fluidization of ultrafine particles was also mentioned.

Keywords : Fluidized bed(流動層), Fluidization(流動化), Bubble(気泡), Ultrafine particle(超微粒子)

1. はじめに

流動層は固体粒子を気体あるいは液体でいわゆる「流動化」し、複数の相の接触を図る装置である。流動化された粒子は相互の摩擦による束縛から解放され、あたかも流体のように振舞う。そのために、元来ハンドリングが困難な固体粒子も大量・連続的に処理できる。さらに粒子の混合が良好で、伝熱速度が大きく、層内温度が均一である等の特徴を持つので、各種触媒反応装置を始めとして、流動層焼却炉、ボイラーあるいは微生物の培養装置などその利用分野が広範囲に拡大しつつある。流動層については1)から6)の成書もあり、かなりの情報を得ることができる。ただし、最近では取り扱う粒子と流動化の条件がきわめて多様化しているので、開発研究に当っては、最新の研究論文、国際会議のプロシーディング、特許情報などを網らすることが必要である。本稿では、流動層の基礎について、気体-液体系の挙動を参照しつつ解説する。

2. 流動化開始と流動化状態

Fig. 1 (白井の図をKuniiら²⁾が引用)は典型的な流動化の実験結果を示す(常温常圧の空気中で $200\mu m$ の砂粒子に相当)。流動化開始の(空塔基準)ガス流速、 U_{mf} 、以下では層の圧力損失はガス流速とともに増加する。 U_{mf} 以上では層内の粒子の重量はガスの粘性力と慣性力に釣りあって、圧力損失は一定となり、粒子は液状化する。 U_{mf} 以上に吹き込まれたガスは気

* 1988. 7. 8 受付

** 九州大学工学部応用化学科

〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1 電話 092-641-1101 内線 5605

Fig. 1 Pressure drop across fluidized bed²⁾

Fig. 2 Ratio of terminal velocity to minimum fluidization velocity²⁾

泡となって層内を上昇する。気泡は流動層上面で破裂し、粒子を射出する。このため、ガス流速が粒子の終端速度よりも大きくなると、一部の粒子は気流に同伴されて系外に出る。Fig. 1²⁾にあるように、流動層は U_{mf} から u_t のガス流速で運転されることがあったが、これは正しくない。最も流動性の高いFCC触媒の u_t は約 $10\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ であるが、この程度のガス流速では極めて穏やかな流動となることから見ても、流動化ガス流速の時の上限は粒子の特性によって決まることは明らかである。Fig. 2は U_{mf} と u_t の比を示す。

Fig. 3⁷⁾は気泡の形状を示す。水中の気泡と同じく、気泡の周囲の流れはポテンシャル流として近似できる。ただし、水中の気泡と全く異なり、流動層中の気泡には「界面」がない。気泡の内部と外部では、粒子の濃度が違うだけである。従って、気泡内部を循環するガスの一部が気泡の周囲(濃厚相)にはみ出してしまう。内部ガスがはみだした濃厚相の部分をクラウド相と呼んでいる。粒子が触媒の場合には、クラウド中での接触反応が重要になることもある。また、Fig. 4⁸⁾に示すように、2個の気泡が接近すると、ガスが突き抜けて流れ、気泡の合体が促進される。気泡が発生する時も、流動層中では周囲からのガスの流れ込みが起こる(Fig. 5⁹⁾、 $U_g = 2 U_{mf}$)。Fig. 6¹⁰⁾に示すような液体中の気泡とは異なり、吹き込まれたガスと気泡体積は収支が合わないのが普通である。発生後成長した気泡が濃厚相に吸収されたり、濃厚相から気泡が発生することもある。

気泡の上昇速度はポテンシャル流として解析されている。Fig. 7¹¹⁾には常温水中での気泡の上昇速度を示す。相当径 D_b が2-3 cm以上の流動層中の気泡の上昇速度 u_b は、 $u_b = 0.711$

Fig. 3 Streamlines of gas and motion of solids near a single bubble⁷⁾

Fig. 4 Streamlines of gas relative to bubbles during coalescence⁸⁾

Fig. 5 Bubble formation in fluidized bed⁹⁾

Fig. 6 Bubble formation in liquid¹⁰⁾

Fig. 7 Terminal velocities of bubbles in water¹¹⁾

Fig. 8 Typical expansion curve for a group A powder⁵⁾

$\sqrt{gD_b}$ の式で表される。なお、数 $10\mu\text{m}$ の粒子を用いると、Fig. 8⁵⁾ のように流動化開始後、ガス流速を多少増加しても気泡が発生しない。気泡が始めて発生する点、 U_{mb} 、まではガス流速の増加とともに層が膨脹する。その後は気泡が発生し、いったん層高が減少する。 U_{mf} と U_{mb} の間は均一流動層と呼ばれる。このような範囲を除けば、気-固系では常に気泡が発生する。流動層中の粒子を Fig. 9¹²⁾ に示すように浮力と抗力からなるバネで結合しているとしたモデルで表すと、(密度波の速度 < 弾性波の速度) の時には均一流動層が実現し、逆の時には気泡が発生する。Fig. 10¹²⁾ は層流における計算結果で、2本の曲線は推算式による相違を表す。液-固系流動層では、気泡に相当するボイドが発生しにくいことがわかる。

Fig. 9 A one-dimensional particulate model of a fluidized suspension¹²⁾

Fig. 10 Criterion of bubble formation¹²⁾

3. 流動化状態に及ぼす粒子と流体の物性の影響

流動化した粒子は一定の粘性を示す。(Fig. 11¹³⁾)。粘度が低いほど流動化状態が良いといえるが、粘度を正確に予知することができないので、適格な指標にはなり得ない。そこで、Fig. 12 (Geldart⁵⁾ のチャートを鞭ら¹⁾ が引用) のような、定性的なマップでお茶を濁すことになる。説明は Table 1¹⁾ に示す。特別な場合を除き、使用される粒子の密度は $0.6 \sim 3.0 \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であるので、Geldart の分類は事実上平均粒径の影響のみに依存している。Geldart は粒子を A ~ D の 4 種に区分しているが、A 粒子といえども千差万別である。触媒反応装置において、反応器内の触媒粒度の制御が重要であるのは、わずかな粒度の相違が大きな流動状態の変化をもたらすためである。濃厚相の膨脹率が大きく、濃厚相の脱気速度(沈降速度)が小さいほど流動状態は良い。粒子径が同じ場合には、粒度分布が広いほど流動性が良くなる。

Fig.11 Fluidized bed viscosities¹³⁾

Fig.12 Classification of powders^{1.15)}

Table 1 Summary of group properties

グループ	特徴
A	粉体の流動性がよく、層内で粒子の循環が起こる。 気泡の合体・分裂が頻繁に起こり、気泡は成長しにくい。 濃厚相の膨脹率が大きい。
B	気泡の合体が優勢であり、層膨脹は小さい。 気泡によるウェークの持ち上げと粒子のドリフトにより粒子混合が起きる。
C	付着性が大きく、低流速では流動化が困難でチャンネルリング状態となる。 サブミクロン粒子は十分なガス流速で流動化可能
D	気泡が遅い速度で上昇する。 濃厚相内のガス流速が大きい。

温度が20℃から800℃まで上昇しても、ガス粘度は2倍程度にしか増加しない。温度の影響をガス物性の変化として見れば、流動化開始速度への影響などは既存の相関式では説明できる。ただし、高温ではいわゆる粒子の付着性が変化するので注意が必要である¹⁴⁾。温度の増加と共に気泡径は小さくなり、流動性が良くなるとする報告¹⁵⁾があるが、気泡径に及ぼす温度の影響は明確でないことも多い。一方、加圧すればガス密度は容易に数10倍まで増加し、流動化状態への影響も大きくなる。流動化開始速度に及ぼす圧力の影響は、温度の場合と同様に既存の実験式におおよそ一致する¹⁶⁾。粗粒では運動エネルギーが支配的になるので、圧力の増加と共に流動化開始速度は大幅に低下するが、微粉では粘性支配であるので圧力の影響は少ない。

粗粒子系の流動層では、常圧では気泡合一が著しくても、10～20気圧以上では最大安定気泡

が存在するようである^{16,17,18,19)}。高圧下での気泡の存在について、研究者によって異なった結論が出ているのは、気泡の測定及び気泡の認識に相違があると考えられる。微粉系では加圧により濃厚相の膨脹率が増し、濃厚相を流れるガス流速が流動化開始速度よりも大きくなる²⁰⁾。一般に、圧力が増加すればBまたはD粒子はA粒子のように振舞う。加圧の効果は粒子密度の小さい程著しいと推定される。微粉系で空気で流動化させた場合、A粒子の挙動をとっていても、水素ガスを用いると流動状態が悪化し、B粒子の挙動をとることもある²¹⁾。

4. 超微粒子を含む系の流動層

流動層は半導体、磁性体、セラミックス原料の製造などのプロセスと密接に関係しつつある。これらの系では、気相から微粉体の直接生成速度、微粉体相互及び微粉体と粗粒子との付着による粒子の成長、気相から粉体表面への析出などの過程が重要となる。また、粒子中の不純物の制御、結晶形態の制御など、既往の流動層では問題にならなかった点についても考慮することになる。在来の流動層では10 μ m以上の粒子を対象としているが、それ以下の広範な粒子の流動化についても考えなければならない。

超微粒子であれ、C粒子であれ、流動化によるハンドリングが出来れば工学的な意義がある。GeldartはAとC粒子の流動状態を、振動するふるいを通過後堆積させた粒子層の密度(ρ_{BA})に対する、その層を十分にタッピングした後の層密度(ρ_{BT})との比で分類した。 ρ_{BT}/ρ_{BA} が1.2~1.4以下ではA粒子、それ以上ではC粒子となる。その他の特性値との関係をFig.13²²⁾に示す。この判定基準は見事であるが、C粒子を流動化しようとするものにとってはあまり意味がない。我々としては、C粒子を流動化するなんらかの方策を考えるべきである。

Fig.13 Fluidization behaviors of group A and C powders²²⁾

Chaoukiら²³⁾は比表面積400m²/gのCu/Al₂O₃エアロゲルを一次粒子とし、それらが凝集し最終的にはミクロンオーダーの“粉”として流動化することを認めた。彼らはその流動特性を測定し、次いでこれを触媒として用いてシクロペンタジエンの水素化反応を行った。Fig.14は流動化状態の模式図である。低ガス流速では、層内でチャネリングが起きて流動化しない。しかしガス流速を増すと、1次粒子が凝集を起こして微小なクラスターを形成する。その結果、極めて穏やかな流動状態を示すという。Brooksら²⁴⁾は繊維状炭素材を流動化すると、気泡の発

Fig.14 Hydrodynamic behavior in fluidized bed of submicron powder²³⁾

生が抑えられ層膨脹が非常に大きくなると述べている。この時、流動化している“粉”の見かけの粒径は数100 μm 、見かけの密度は0.008-0.017g/cm³となる。

諸岡ら²⁵⁾はTable 2 に示す種々の微粉体を用いて流動化試験を行った。CaCO₃ とZrO₂ 以外の粒子は、一個の粒子の終端速度よりもはるかに大きい U_{mf} 以上のガス流速では、A粒子と同様に流動化される。 U_{mf} の値を用いて凝集粒子の相当径を求めると100-800 μm となる。一方、CaCO₃ 粒子は強い振動を与えれば流動化を開始し、凝集粒子を形成する。しかし、一度生成した凝集粒子は持ちこたえがなく、やがて流動化は停止する。うまく流動化する微粉体でも同様な現象が起きているのであろうが、凝集体の安定性が良いために、気泡によって連続的に分散されてしまうのではないと思われる。

Table 2 Fluidization of submicron powder²⁵⁾

Powder	Particle diameter [nm]				Particle density [Mg·m ⁻³]	Tapped bed density [Mg·m ⁻³]	Settled bed density [Mg·m ⁻³]
	x-ray	BET	TEM	Sedn.			
Ni	20	21	19		8.45	0.37	0.32
Si ₃ N ₄	155	130			2.91	0.63	0.45
SiC	45	110	120		3.21	0.94	0.77
Al ₂ O ₃		390	405	520	3.89	1.32	1.13
TiO ₂ (1)	34	34	28		4.0	0.15	0.13
TiO ₂ (2)		107	140		4.0	1.01	0.87
ZrO ₂	42	63	50		5.6	0.73	0.44
CaCO ₃		554		3400	2.71	0.78	0.58

5. 流動パターン

粒子の終端速度よりも十分に高いガス流速で運転される場合には、粒子の飛び出しが著しくなる。この条件下では、粒子の供給(循環)流量によって流れパターンが変わる。粒子供給量を一定にしてガス流量を増すと、Fig.15²⁶⁾ に示すような経路をたどって流動状態が変化する。粒子

Fig. 15 Quantitative fluidization map for fine solids²⁶⁾

供給量が大きい場合、高速流動層となるが、小さい場合は希薄輸送層となる。

比較的細い管を用いるとFig.16²⁷⁾の流動パターンが現れる。これはFig.17²⁸⁾に示す垂直管内の気-液2相流によく似ている。分散器より十分下流(上方)に行けば、ガス分散器の如何にかかわらず、気泡は塔の中心部に集中して上昇する。ただし、通常の流動層では塔径が1m程度以上あり、(塔高/塔径)は1のオーダーであるので、気泡の流れパターンはガス分散器の影響を受ける。Fig.18²⁹⁾は内径20cmの流動層に50cmまで砂を入れて流動化したとき、気泡として流れるガス流量の分布を示す。上に行くに従って、気泡が中心軸に集中していることがわかる。

Fig. 16 Vertical dilute phase conveying²⁷⁾

Fig.17 Flow pattern in vertical gas-liquid flow ²⁸⁾

Spatial pattern of bubbles, measured by a capacitance probe in a 200-mm column of quartz sand: $U_{mf} = 18 \text{ mm/s}$; $H = 0.50 \text{ m}$; $U_g = 0.09 \text{ m/s}$; h is 5 cm for ○, 15 for ●, and 30 for + (from Werther, 1974; reproduced with permission).

Fig.18 Radial distribution of bubble gas flow in fluidized bed ²⁹⁾

Fig.19 Displacement of solids by a rising bubble ³⁰⁾

流動層の特徴の一つは、層内で粒子がよく混合することである。気泡が上昇すればFig.19³⁰⁾に示すように、周囲の粒子の位置を置き換え、粒子を混合する。しかし、気泡の集中が起こる場合は、中心軸付近と塔壁面近傍で平均密度に差がで、その結果、層内に粒子群の循環流が引き起こされる。上下速度の半径方向の分布をFig.20³¹⁾に示す。流動化しやすいA粒子については、この内部循環流による軸方向混合はFig.19の機構による混合に比べてずっと大きい。

Fig.20 Recirculation flow pattern in a gas bubble column³¹⁾

宮内ら³¹⁾は流動層中に一定の乱流粘度を定義できるものとして解析した。Fig.21³²⁾は流動層内の粒子の軸方向混合である。この関係は気泡塔内の液の軸方向と全くよく似ている。良流動性の粒子は低粘性の液体と同じ性質を持つと考えてよい。ただし、せん断速度が大きくなると、粒子の流動性が低下する。

Fig.21 Longitudinal dispersion of particles in fluidized bed³²⁾

流動層における気体と粒子の接触効率は、気泡が存在する領域、粒子が飛び出したフリーボード領域などで違った値となることを考慮しなければならない(Fig.22³³⁾)。Fig.23¹⁾には比較的一般的な接触モデルを示す。

Fig.22 Phases in a fluidized bed³³⁾

Fig.23 Fluidized bed reactor model¹⁾

6. おわりに

流動層は汎用化学装置の中では、最もバラエティーに富んだシステムである。新規分野に応用されるたびに、新たな命を受け継いできている。なお、気体-液体-固体粒子を含む三相流動層についても多くの研究があるが、ここでは触れなかった。

参考文献

- 1) 鞭 巖, 森 滋勝, 堀尾正毅: 流動層の反応工学、培風館(1984).
- 2) D.Kunii and O.Levenspiel: Fluidization Engineering, John Wiley & Sons, Inc. (1962).
- 3) J.G.Yates: Fundamentals of Fluidized-bed Chemical Processes, Butterworths (1983).
- 4) J.F.Davidson, R.Clift and D.Harrison: Fluidization, Academic Press Inc. (1985).
- 5) D.Geldart: Fluidization Technology, John Wiley & Sons (1986).
- 6) 化学工学協会編: 流動層反応装置、化学工業社 (1987).
- 7) J.D.Murray: Chem. Eng. Prog. Sym. Ser., Vol.62, No.62, 71 (1966).
- 8) 志知龍一、森 滋勝、鞭 巖: 化学工学、32, 343 (1968).
- 9) P.N.Rowe, H.J.McGillivray and D.J.Cheesman: Trans. I. Chem. E. Vol.57, 194 (1979)
- 10) S.Ramakrishnan, R.Kumar and N.R.Kuloor: Chem. Eng. Sci., Vol.24, 731 (1969).
- 11) J.R.Grace and T.Wairegi: Encyclopedia of Fluid Mechanics, N.P.Cheremisinoff (ed.), Vol.3, p.43, Gulf Pub. Co. (1986).
- 12) P.U.Foscolo and L.G.Gibilaro: Chem. Eng. Sci., Vol.39, 1667 (1984).
- 13) N.P.Cheremisinoff and P.N.Cheremisinoff: Hydrodynamics of Gas-Solids Fluidization, p.132, Gulf Pub. Co. (1984).
- 14) R.Yamazaki, N.Ueda and G.Jimbo: J. Chem. Eng. Japan, Vol.19, 251 (1986)
- 15) T.Kai and S.Furusaki: J. Chem. Eng. Japan, Vol.18, 113 (1985).
- 16) D.C.Chitester et al.: Chem. Eng. Sci., Vol.39, 253 (1984).
- 17) G.S.Canada and M.H.McLaughlin: AIChE Sym. Ser., Vol.74, No.176, 27 (1978).
- 18) H.Koda and T.Kurisaki: Fluidization '85, p.42, Elsevier, Amsterdam (1985).
- 19) M.Sciazko and J.Bandrowski: Chem. Eng. Sci., Vol.40, 1861 (1985).
- 20) A.W.Weimer and G.J.Quarderer: AIChE J, Vol.31, 1019 (1985).
- 21) T.Kai and S.Furusaki: J. Chem. Eng. Japan, Vol.19, 67 (1986).
- 22) D.Geldart, N.Harnby and A.C.Wong: Powder Technol., Vol.37, 25 (1984).
- 23) J.Chaouki et al.: Can. J. Chem. Eng., Vol.64, 440 (1986)
- 24) E.F.Brooks and T.J.Fitzgerald: Fluidization V, p.217, Eng. Found., New York (1986).
- 25) S.Morooka et al.: J. Chem. Eng. Japan, Vol.21, 41 (1988).
- 26) J.Yerushalmi et al.: AIChE Symp. Ser., Vol.74, No.176, 1 (1978).
- 27) N.P.Cheremisinoff and P.N.Cheremisinoff: Hydrodynamics of Gas-Solids Fluidization, p.546, Gulf Pub. Co. (1984).
- 28) D.Barnea and Y.Taitel: Encyclopedia of Fluid Mechanics, N.P.Cheremisinoff (ed.), Vol.3, p.404, Gulf Pub. Co. (1986).
- 29) J.Werther: AIChE Symp. Ser., Vol.70, No.141, 53 (1974).
- 30) J.Baeyens and D.Geldart: Fluidization Technology, D. Geldart (ed.), P.97, John Wiley & Sons (1986).
- 31) T.Miyauchi et al.: Advances in Chem. Eng., Vol.11, 275 (1981).
- 32) S.Morooka, Y.Kato and T.Miyauchi: J. Chem. Eng. Japan, Vol.5, 161 (1972)

- 33) D.Geldart : Fluidization Technology, (D. Geldart ed.), p.123, John Wiley & Sons (1986).

トピックス

Richard T. Lahey, Jr. 教授 (米国 Rensselaer Polytechnic Institute) は、原子炉熱工学や混相流に関する研究を通じての原子力エネルギーに関する科学技術分野への貢献に対して、Ernest Orlando Lawrence Memorial Awardを受賞されました。

この賞はサイクロンを発明し、BerkeleyとLivermoreの2研究所を創設したE. O. Lawrenceを記念して、1959年に設置されたもので、混相流関連の研究者が受賞するのは初めてのことです。