流動層内におかれた物体表面からの物質移動

(故) 横 田 貞 治・日 高 靖 夫*
安 富 俊 雄

静岡大学工学部 化学工学科

緒 言

流動層内に固定した物体表面からの物質移動に関する研究は少なく、その機構は明らかでない。特に、流動化粒子の働きについてはガス境膜をかき乱すことか、物質を吸着して運搬することか、見解は統一されていない。

van Heerden ら⁶⁾はナフタリンの昇華実験において、吸着の効果を表すものとして、物質容量を導入した。しかし、彼らは実験結果の傾向を定性的に説明しただけである。Mickley ら⁴⁾は熱移動に関する彼らの理論を物質移動に適用し、van Heerden ら⁶⁾の結果を検討した。

Ziegler ら⁹⁾はナフタリンの昇華の場合は吸着の影響を認めたが、これについて検討していない。水分の蒸発の場合は、ガス境膜をかき乱す効果として実験結果を整理した。同じく水分の蒸発の場合、白井ら⁵⁾も粒子によって運ばれる水分はほとんどないと考えている。

本研究の目的は物質移動に及ぼす粒子による吸着の影響を実験的に検討することである。そのために、球形や円柱形物体表面からの物質移動速度をナフタリン、水およびブタノールについて測定した。合わせて、物体表面上における粒子の接触時間を推定するために、同じ流動条件で気泡の頻度と通過時間率を測定した。さらに、これらの物質の粒子表面への平衡吸着量を測定し、物質容量を求めた。

実験結果の解析は、物質移動過程が気泡中への拡散と粒子群による吸着、運搬とから成るものと考えて行った。気泡の接触時間は Kunii ら²⁾のモデルから推定した。粒子群による移動には、熱容量の代わりに物質容量を用いて、熱移動に関する Yoshida ら^{7,8)}の理論を適用した。接触時間は、気泡頻度から推測されるものと、Kunii ら²⁾のモデルにおける粒子下降速度を用いるものと、二とおり考えて実験結果と比較した。

1. 測定方法および結果

1・1 物質移動速度

装置および方法 流動層本体は内径 150 mm のアクリル樹脂製円筒である。分散板は厚さ 3 mm の真鍮製多孔板(穴径 2 mm, 10 mm 間隔正方形配置, 開孔比約 3%)である。試料物体はナフタリンの場合は球形または円柱形に溶融成形したものである。ブタノールの場合は汚紙

を、水の場合はアスベスト板を積み重ねて円柱形に成形し、それぞれの液をしみ込ませたものである。円柱形試料の場合は、物質移動が円柱面のみから起こるように両端面はビニール板で覆ってある。試料物体は所定の流速で流動化されている層の中心軸上、分散板から 5 cm のところに垂直に取り付けた。

物質移動速度は一定時間ごとに試料物体を流動層から取り出して速やかに重量を測定し、その減量から求めた。測定はナフタリンの場合は物体の外径変化が小さく、したがって、昇華速度が一定とみなせる範囲内で行った。水やブタノールの場合は表面温度が一定で恒率乾燥区間とみなせる範囲内で行った。表面温度は接点が表面に届くようあらかじめ物体内部に埋め込んだ熱電対で測定した。なおナフタリンの場合、流動化粒子による機械的摩擦量を調べるために、ナフタリン蒸気で約 90% 飽和した空気流動化して物質移動速度を測定した。結果は通常の場合の 7% 以下であり、無視できることがわかった。Ziegler ら⁹⁾も同様に検査し、3% 以下であったと報告している。実験範囲を Table 1 に示す。使用した粒子は 20~100 mesh の 4 種の砂である。

結 果 物質移動係数算出の際、層内濃度 C_b は水の場合は層出口空気の湿度から求め、ブタノールやナフタリンの場合は 0 とした。物体表面における濃度 C_s は表面温度における飽和蒸気圧から求めた。ナフタリンの飽和蒸気圧としては Schlumberger の測定値¹⁾を用いた。

物質移動係数はいずれの物質についても 2~5.5 cm/sec 程度の値が得られた。しかし同流速の気流中における値と比べて、水やブタノールの場合は 1.5~4 倍、ナ

Table 1 Experimental conditions				
Sample shape	Dimension $D \times L$ or D [cm]	Particle dia. d_p [mm]	Air velocity u_0 [cm/sec]	Bed temperature [°C]
Naphthalene sphere	4.0	0.496	6.3~75	32~40
		0.351		
		0.248		
Naphthalene cylinder	3.5×5.0	0.496	6.2~72	33~40
		0.351		
		0.248		
n-Butanol cylinder	3.8 × 3.44 2.05×4.06	0.70	8.3~91.6	31~37
		0.351		
		0.175		
Water cylinder	3.86×4.05	0.70	9.8~94.4	15~22
		0.496		
		0.248		

* 昭和電工(株)

Fig. 1 Effect of temperature on mass adsorption capacity

Fig. 2 Relationship between bubble frequencies and air velocity

フタリンの場合は5~15倍に増大している。同様に、白井ら⁵⁾は伝熱係数は約15倍、物質移動係数は1.5倍、Zieglerら^{9,10)}は物質移動係数が水の場合は1.2~2倍、ナフタリンの場合は3~8倍という結果を得ている。

1.2 吸着量

装置および方法 装置は小型エアポンプ、試料充填用U字管および粒子充填用U字管などをビニール管で結んだ循環系である。粒子充填管は容易に取りはずして重量測定できる。これを恒温槽内に設置し、吸着平衡が十分に達成されるまで空気を循環する。操作前後における粒子充填管の重量増加から所定温度の飽和濃度に対する平衡吸着量を求めた。粒子はあらかじめ110°Cで乾燥したものをを用いた。

結果 Fig. 1に示すように、物質容量 M_p/C_s はナフタリンの場合は水やブタノールの場合の約10倍の値を示している。また、いずれの物質についても、温度の上昇と共に減少し、粒子径に対してはほぼ反比例して

いる。

van Heerdenら⁶⁾は一定量の粒子を所定のナフタリン濃度の乾燥空気で流動化し、出口気流中の濃度変化から吸着量を求めた。彼らの結果からMickleyら⁴⁾が計算した石炭粒子(75~110 μ)の物質容量は460 cm³/g (26°C), 288 (31°C), 252 (33°C)である。

1.3 気泡頻度

装置および方法 装置は試料物体と同じ外径35mmの硬質塩ビ管内に電球(20 W)を封入した光源と、その光を受けるフォトトランジスタから成る。これを流動層内に試料物体の場合と同じ位置に固定する。気泡通過時すなわち受光時のフォトトランジスタ(印加電圧D.C. 8 V)の電流変化を増幅してペン書きオシログラフで記録する。これから気泡頻度と通過時間率を求めた。

結果 気泡頻度はFig. 2に示すように、 $u - u_{mf} > 10$ cm/secにおいて2~5 sec⁻¹であった。気泡の通過時間率は同じく $u - u_{mf} > 10$ cm/secにおいて0.60~0.95であった。気泡頻度は伝熱面の温度変動から求めたMickleyら³⁾の結果1.5~3.5 sec⁻¹や同じくYoshidaら⁸⁾の結果0.7~1.4 sec⁻¹より若干大きいようである。

2. 理論および考察

物質移動速度は粒子群による移動速度と気泡による移動速度の和で表されるものとする。すなわち

$$\left. \begin{aligned} N_t &= N_a + N_f \\ N_t &= k_{ca}(C_s - C_b) \\ N_a &= (1 - f_0)k_{ca}(C_s - C_b) \\ N_f &= f_0 k_{cf}(C_s - C_b) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

2.1 粒子群による移動

吸着の効果を表すために、熱容量に相当するものとして物質容量を導入する。物質容量は単位濃度変化による粒子単位質量あたりに吸着しうる量の変化として定義できる⁴⁾。したがって、一般的には吸着等温線の勾配から求められる。ここでは、ある温度における飽和濃度 C_s と粒子単位質量あたりの平衡吸着量 M_p から近似的に $M_c = M_p/C_s$ とする。今、物体表面に接触している粒子群内で物質収支をとるとEq. (2)を得る。ただし、濃度分布は物体表面に垂直な方向(y方向)のみに存在するものとし、粒子群内における有効拡散係数 $D_{ve} = \epsilon_e D_v$ とした。

$$\{\epsilon_e + (1 - \epsilon_e)\rho_p M_c\} \frac{\partial C}{\partial t} = \epsilon_e D_v \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (2)$$

初期および境界条件は

$$\left. \begin{aligned} t=0, y>0; C &= C_b \\ t>0, y=0; C &= C_s \\ y=l_e; C &= C_b \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ここで l_e は粒子群の有効厚さである。

Eq. (2)を次の形で表す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = a \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (2')$$

$$a = \frac{\varepsilon_e D_v}{\varepsilon_e + (1 - \varepsilon_e) \rho_p M_c} \quad (4)$$

Eq. (2)' と Eq. (3) の条件は熱移動に関する Yoshida ら^{7,8)} のモデルと相似になっているので、その解を利用できる。本研究では、 $l_e \doteq 2 \text{ mm}$ とすると非定常伝熱か、定常伝熱機構かの判別値 Z は、

$$Z = (a\bar{t})^{1/2} / l_e < 0.8 \quad (5)$$

となる。したがって、接触時間分布を、平均接触時間を $\bar{t}$ とし

$$\phi(t) = \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}} \quad (6)$$

とすれば、 $\pm 20\%$ の誤差範囲内で

$$k_{ca} = \sqrt{\frac{D_{ve} M_c \rho_p (1 - \varepsilon_e)}{\bar{t}}} \quad (7)$$

を得る。ただし、 $(1 - \varepsilon_e) \rho_p M_c \gg \varepsilon_e$ とした。

一方、接触時間分布を一樣、すなわち

$$\left. \begin{aligned} 0 < t < \bar{t}; \quad \phi(t) &= 1/\bar{t} \\ t > \bar{t}; \quad \phi(t) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

とすれば、次式が適用できる。

$$k_{ca} = \frac{2 D_{ve}}{\sqrt{\pi a \bar{t}}} \quad (9)$$

まず、平均接触時間として、気泡頻度を用いて^{3,7,8)}

$$\bar{t} = K \left(\frac{1 - f_0}{n_B} \right) \quad (10)$$

とおく。気泡が物体表面に沿って上昇するたびに、その部分に接触していた粒子を完全に更新する場合は、 $K = 1.0$ である。ここでは、 K を実験定数として物質移動速度の実測値から評価する。Eq. (10) を Eq. (7) に代入し、無次元数で表せば、

$$Sh_a = K' \varepsilon_{mf} L \sqrt{\left(\frac{\rho_p M_c}{D_v} \right) \left(\frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right) \left(\frac{n_B}{1 - f_0} \right)} \quad (11)$$

ここで、 $\varepsilon_e \doteq \varepsilon_{mf}$ と仮定し、 K' は実験定数である。

さらに f_0 の項も実験定数に含めて考えると、

$$Sh_a = K'' \varepsilon_{mf} L \sqrt{\left(\frac{\rho_p M_c}{D_v} \right) \left(\frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right) \cdot n_B} \quad (12)$$

次に $\bar{t}$ として、粒子の slug flow を考えて^{3,7)} 次式を用いる。

$$\bar{t} = k \left(\frac{L}{u_s} \right) \quad (k = \text{定数}) \quad (13)$$

L は物質移動面の長さ、 u_s は粒子の平均下降速度である。 u_s として、Kunii らのモデル²⁾ における次式を用いる。

$$u_s = \frac{\alpha(u_0 - u_{mf})}{1 - \delta - \alpha\delta} \quad (14)$$

$$\delta = 1 - \frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon_{mf}} \quad (15)$$

α は Lewis らの実験式を用いて算出する⁷⁾。

Eqs. (13)~(15) を Eq. (10) に代入し、無次元数で表すと次式を得る。

$$Sh_a = \frac{2k'}{\sqrt{\pi}} (1 - \varepsilon_{mf}) \sqrt{\frac{L(u_0 - u_{mf})}{D_v} \cdot \frac{M_c \rho_p \varepsilon_{mf} \alpha}{1 - \varepsilon - \alpha(1 - \varepsilon_{mf})}} \quad (16)$$

k' は実験から定まる数である。

2・2 気泡による移動

基礎式および境界条件は Eqs. (2)', (3) と相似におくことができる。さらに

$$a \doteq D_v \quad (17)$$

とすれば、Eq. (9) を利用できる。平均接触時間は次式を用いる。

$$\bar{t} = L / v_B \quad (18)$$

v_B は平均気泡上昇速度であり、Kunii ら²⁾ のモデルから、

$$v_B \doteq (u_0 - u_{mf})(1 - \varepsilon_{mf}) / (\varepsilon - \varepsilon_{mf}) \quad (19)$$

Eqs. (17)~(19) を Eq. (9) に代入して次式が得られる。

$$Sh_f = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{L(u_0 - u_{mf})}{D_v} \cdot \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon - \varepsilon_{mf}}} \quad (20)$$

2・3 実験結果の検討

Eq. (11) の関係を検証したのが Fig. 3 である。ここで、 Sh_a は Eq. (1) を変形し、次式から求めた。

$$Sh_a = \frac{Sh_t - f_0 Sh_f}{1 - f_0} \quad (21)$$

Sh_t と f_0 は実測値であり、 Sh_f は Eq. (20) から計算できる。各物質についての結果が予測どおり勾配 1/2 の直線で相関できた。また、 $K' = 0.40$ が得られた。

同様に、Eq. (12) の関係を検証し、 $K' = 0.46$ を得た。再び、Eq. (1) の関係を用いて、実験式として次式を得る。

$$\begin{aligned} Sh_t = 2f_0 & \left[\frac{L(u_0 - u_{mf})(1 - \varepsilon_{mf})}{\pi D_v (\varepsilon - \varepsilon_{mf})} \right]^{1/2} \\ & + 0.46 L \varepsilon_{mf} (1 - f_0) \left[\frac{\rho_p M_c n_B (1 - \varepsilon_{mf})}{D_v \varepsilon_{mf}} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (22)$$

Eq. (22) による計算値と実測値の比較を Fig. 4 に示す。 $\pm 40\%$ の誤差範囲内で一致している。ただし、 $n_B > 1$ の結果を用いた。van Heerden ら⁶⁾ の結果は流動層内壁に塗布したナフタリンを昇華させた場合のものであるが、本研究の場合と同様に取り扱えるようである。ただし、 M_c は Mickley らが計算した値⁴⁾ を使い、 n_B は Fig. 2 から読んだ。

一方、Eq. (16) を同様に検証して、 $k' = 1.3$ を得た。この値を用い、Eq. (22) と同様な関係式を作り、計算値と実測値を比較したのが Fig. 5 である。一部の粒子についての結果だけであるが、 $\pm 30\%$ の誤差範囲内で一致している。

最後に、接触時間について考察する。 $K' = 0.40$ であ

Fig. 3 General correlation of Sh_d

Fig. 4 Comparison of values of Sh_t calculated by Eq. (22) with experimental results

Fig. 5 Comparison of Sh_t calculated by using $k=1.3$ with experimental values

だったので、Eq. (10)において $K=6.3$ となる。一方、 $k'=1.3$ であったから、Eq. (13)において $k=0.63$ である。すなわち平均接触時間は気泡頻度によって推定するEq. (10) ($K=1.0$)は実際と合わず、むしろ、 u_s を用いるEq. (13)の方が定性的によいことになる。このことは、物質移動面が大きいことおよび気泡は大小種々のものが測定されるが、小さな気泡では粒子を更新することができないためと思われる。

結 言

空気-砂系流動層内に固定した球形または円柱形物体表面からの物質移動速度をナフタリン、 n -ブタノールおよび水の各物質について測定した。合わせて、同じ流動

条件において、物体表面に沿って上昇する気泡の頻度と通過時間率を測定した。さらに、これらの物質の粒子表面への平衡吸着量を測定し、吸着容量を求めた。

物質移動過程について、熱移動に関するYoshidaらの理論を適用して検討した。その結果、物質移動は粒子の物質容量を取り入れることによって、熱移動と相似に取り扱えることがわかった。

接触時間については、気泡頻度から推定されるものと、Kuniiらのモデルにおける平均粒子下降速度を用いて得られるものの二とおり考えて実験結果と比較した。定性的には後者の方がよいと思われる。

物質移動速度に関して、 n_B を用いる実験式Eq. (22)を得た。精度は $n_B > 1.0$ において $\pm 40\%$ である。

〔付 記〕 本研究の一部は林雄造，丹羽敏夫，渡辺俊久諸氏の卒業研究によるものです。付記して謝意を表します。

Nomenclature

a	= diffusivity of a noted substance defined by Eq. (4)	[cm ² /sec]
C	= concentration in gas phase	[g/cm ³]
C_b	= concentration in fluidized bed	[g/cm ³]
C_s	= concentration at the surface of a body or saturated concentration	[g/cm ³]
D_v	= diffusivity of a noted substance in air	[cm ² /sec]
D_{ve}	= effective diffusivity in emulsion phase	[cm ² /sec]
f_0	= contact time fraction of bubbles	[—]
K, K', K''	= empirical coefficients	[—]
k, k'	= empirical coefficients	[—]
k_e	= average mass transfer coefficient	[cm/sec]
L	= equivalent length of a body	[cm]
l_e	= effective thickness of emulsion layer	[cm]
M_c	= mass adsorption capacity ($=M_p/C_s$)	[cm ³ /g-solid]
M_p	= amount of mass adsorbed at saturation per unit mass of particles	[g/g-solid]
N	= mass flux	[g/cm ² ·sec]
n_B	= bubble frequency	[1/sec]
Sh	= Sherwood number ($=k_e \times L/D_v$)	[—]
t	= time	[sec]
$\bar{t}$	= average contact time	[sec]
u_{mf}	= gas velocity at minimum fluidization	[cm/sec]
u_0	= superficial gas velocity	[cm/sec]
u_s	= downward velocity of solids in emulsion phase	[cm/sec]
v_B	= rise velocity of a bubble	[cm/sec]
y	= co-ordinate	[cm]

Z	= parameter defined by Eq. (5)	[—]
α	= volume of emulsion transported upward behind a bubble per volume of a bubble	[—]
δ	= volume fraction of bubbles in fluidized bed	[—]
ε	= void fraction	[—]
ε_e	= void fraction in emulsion phase	[—]
ε_{mf}	= void fraction of bed at minimum fluidization	[—]
ρ_p	= density of solid	[g/cm]
<Subscripts>		
a	= values concerning particles	
f	= values concerning bubbles	
t	= total values	

Literature cited

- 1) Fukui, T. and T. Morishita: *Journal of J. S. M. E.*, **65**, 120 (1962)
- 2) Kunii, D. and O. Levenspiel: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **7**, 446 (1968)
- 3) Mickley, H. S., D. F. Fairbanks and R. D. Hawthorn: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **57**, No. 32, 59 (1961)
- 4) Mickley, H. S. and D. F. Fairbanks: *AIChE J.*, **1**, 374 (1955)
- 5) Shirai, T., H. Yoshitome, Y. Shoji, S. Tanaka, K. Hojo and S. Yoshida: *Kagaku Kōgaku*, **29**, 880 (1965)
- 6) van Heerden, C., A. P. Nobel and D. W. van Krevelen: *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1237 (1953)
- 7) Yoshida, K., D. Kunii and O. Levenspiel: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **12**, 529 (1969)
- 8) Yoshida, K., T. Ueno and D. Kunii: *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 77 (1974)
- 9) Ziegler, E. N. and W. H. Holmes: *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 117 (1966)
- 10) Ziegler, E. N. and W. T. Brazelton: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **3**, 94 (1964)

(1974年2月20受理；化学工学協会第36年会（東京，1971年4月）にて発表）

Mass Transfer from the Surface of a Body Submerged in a Gas Fluidized Bed

the late Teiji Yokota, Yasuo Hidaka* and Toshio Yasutomi

Dept. of Chem. Eng., Shizuoka Univ., Hamamatsu

The mass transfer rates from the surface of a spherical as well as a cylindrical body submerged in a gas-fluidized bed were measured for naphthalene, water and *n*-butanol. Under the same conditions, the frequency and the ratio of contact time to total time of bubbles rising along the body were measured to estimate the contact time. In addition, the amount of substance adsorbed at equilibrium on the particle surface was measured to determine adsorption capacity.

Analogously to the theory of heat transfer proposed by Yoshida et al., the process was analysed by use of mass adsorption capacity instead of heat capacity, and the rates are correlated by an empirical equation containing bubble frequency.

* Showa Denko Co., Ltd.