Liquid Axial Dispersion Characteristics of Three-Phase Fluidized Beds with Small or Light Particles

Toshiro Miyahara, Myung-Sup Lee and Teruo Takahashi

Dept. of Applied Chem., Okayama Univ., Okayama 700

Key Words : Three-Phase Fluidized Bed, Axial Dispersion Coefficient, Bioreactor, Axial Dispersion Model

Three-phase fluidized systems comprising air/water/glass beads (diameter, 550 μm), activated carbon particles (650 μm), polystyrene particles (3.1 mm) and Nylon-6 particles (6.32 and 9.52 mm) were operated under gas-liquid cocurrent upflow conditions in a column of 6.5 cm inside diameter and 157 cm height.

Experiments were conducted to investigate the axial dispersion coefficient using the axial dispersion model together with axial oxygen concentration profiles obtained from oxygen absorption experiments.

As a result, the behavior of the axial dispersion coefficient in three-phase fluidized beds containing small or low-density particles is different from that in conventional three-phase fluidized beds containing heavy particles such as glass beads, silica, sand or various metal particles. The axial dispersion coefficient is an increasing function of liquid velocity but a decreasing function of gas velocity.

Empirical correlations of the axial dispersion coefficient based on the correlation proposed by Kim *et al.* were obtained.

電場によるイオン性ヒドロゲルの収縮・脱水現象[†]

清田佳美・中野義夫

静岡大学工学部 化学工学科^{††}

緒言

イオン性ヒドロゲルが外部刺激により応答する現象のひとつに電場による収縮・脱水現象がある^{1,5-8)}。しかし、これらの現象については十分に検討されておらず、また、不明な点が多い。さらに、刺激応答機能を有するゲルを変形素子・アクチュエータとして利用していくうえでこのメカニズムの解明が望まれている。ゲルの含水率は高いため、これらに電圧を印加すると次式で示す電極反応が陽・陰各極で起こる。

本研究では、解離度の大きい官能基($-\text{COONa}$)を有するポリビニルアルコール(PVA)/ポリアクリル酸ソーダ(PAANa)共重合体ゲルを用いて、上式(1)、(2)で示した電極反応を伴う系におけるゲルの収縮・脱水現象について検討した。

試料

イオン性ヒドロゲルの一つであるPVA/PAANa共重合体ゲル(住友化学工業(株)製のスミカゲルS-50(白色球状))を実験試料とした。実験には、乾燥時に粒径32~42 mesh(直径0.5~0.35 mm)に分級した試料0.1 gを100 mlの蒸留水中で一晩膨潤させたものを使用した。膨潤後の試料の間隙水は $\text{pH} = 7.5 \sim 8.0$ を示した。

実験装置および方法

Fig. 1は実験装置の概略を示している。装置は50(H)

[†] 1990年3月6日受理

^{††} 〒432 浜松市城北3-5-1

Fig. 1 Experimental apparatus

×50(L)×12.5(W)mmのアクリル製セルで、内側両端に白金電極を備えている。セル底部は水が容易に滴下するように150meshのPt網を使用した。また、セル内は同じPt網を用いて等間隔に区切った(陽極側から順に隔室①～⑤として区別する)。このセルに試料約28ml(間隔水を10～15wt%を含む)を充填高さを一様にそろえて充填し、定電圧電源を用いて直流電圧を印加した。そして、セル底部からの脱水(滴下水)重量の経時変化を電子天秤を用いて測定した。また、電圧を5, 15, 25min印加した後、各隔室内のゲルをすべて回収し、それぞれのpHおよびNa⁺イオン量を測定した。脱水量を測定する時は、十分測定可能な脱水量を得るためセル中の仕切りを除去した。Na⁺イオン量は、回収した試料を0.1N HCl 30ml中に入れNa⁺イオンを溶出させた後、原子吸光分析により求めた。

結果

電圧を印加すると陽極面上のゲルの収縮が起こり、陽極側隔室①ゲル充填高さが下がりはじめた。そして、陽極側より脱水が始まった。電圧印加時間の経過に伴い陰極近傍の隔室⑤④③の順にゲル充填高さが低下をはじめた。この様に、陽・陰両極近傍でゲルの収縮による体積減少が観察された。

Fig. 2 は各印加電圧における脱水重量の経時変化を示している。この図から、印加電圧の増加にともない脱水速度は速くなることが分かる。脱水量が時間に対して直線的に増加している期間の脱水速度は、印加電圧2.0, 3.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0Vの順にそれぞれ0.02, 0.06, 0.15, 0.42, 0.70, 0.93, 1.28g/minであった。(2.0, 3.0Vについては速度が小さいため図示していない)このことは、印加電圧が大きいほどゲルの収縮速度は速くなることを示している。なお、脱水開始時間も電圧の増加

Fig. 2 Weight change of released water at each applied voltage

に伴いはやくなる傾向がみられた。また、印加電圧が水の分解電圧(1.7V)以下の場合には脱水は認められなかった。

Fig. 3 は印加電圧10Vの時の各印加時間におけるゲル間隙水のpHを示している。印加時間が5, 15, 25minと増加するに従い陽極側隔室①のpHは6.5, 5.3, 4.6と減少し、陰極側隔室⑤のpHは逆に9.0, 10.4, 11.1と増加した。さらに印加を続けると60minでは隔室①でのみpHの減少が起こり、隔室③④⑤では逆にpHの増加が認められた。陽極側では電極反応(1)により生じるH⁺イオンとゲル中のNa⁺イオンとのイオン交換反応によりゲルの収縮・脱水現象が起こると考えられる。この場合、ドナン平衡を考慮すると、ゲル外のpHが高くともゲル内のpHはカルボン酸生成のため低下していることが確認されている⁴⁾。したがって、陽極側におけるゲルの収縮は、イオン交換に伴う官能基の解離度の低下によって起こると言える。ここで、電極で生成したH⁺イオンがすべてこの反応により消費されればpHの低下は起こらない。しかし、試料中には元来、酢酸ナトリウム(1.0wt%以下)が含まれており、電極反応(1)により生じるH⁺イオンとの反応により酸を生じるためpHの低下が起こるものと考えられる。このことを裏づけるため、試料を0.1N HCl中で収縮・脱水(24hr)した後、0.1N NaOH中で膨潤させ(24hr×2)、さらに水洗したもの(試料の間隙水はpH=6.0)を用いて同様の実験を行ってみた。その結果、

Fig. 3 Distribution of pH in a cell at 5, 15, 25, 60 minutes

印加時間 25 min で pH の低下は 5.3 におさえることが出来た。陰極側の pH の増加は次のように考えられる。ゲル間隙水中の Na^+ イオン（自由イオン）は電気泳動により陰極側に蓄積する。このため、陰極近傍には正の電荷が過剰となる。電気的中性条件から、この過剰な正の電荷を打ち消すように OH^- が存在する（電極反応 (2)）。この結果 pH は増加する²⁾。ここで、陰極側の pH の増加は、イオン強度の増加と等価である。ドナン平衡理論に基づくゲルの膨潤現象解析よりゲルの膨潤・収縮現象は外部溶液中のイオンの価数と濃度すなわちイオン強度に依存することが確認されている³⁾。したがって、本系の陰極側におけるゲルの収縮は、 Na^+ イオンの泳動によるイオン強度の増加、そしてそれに伴うゲル内外の可動イオンの濃度差の減少によって起こると言える。これらの機構は、次に示す実験結果によって裏づけることが出来る。

Fig. 4 は各隔室より回収したゲル 1 g あたりの Na^+ イオン量の分析結果を示している。陽極に一番近い隔室①のゲル中に存在する Na^+ イオン濃度は印加時間 5, 15, 25 min の順に $1.02, 0.78, 0.63 \times 10^{-5} \text{ mol/g-gel}$ と減少し、陰極側の隔室⑤のゲル中 Na^+ イオン濃度は逆に $1.37, 1.74, 2.03 \times 10^{-5} \text{ mol/g-gel}$ と増加している。隔室②③④では大きな変化はない。また、この時の滴下水中の Na^+ イオン濃度は $0.3 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ であった。つまり、陽極側では H^+ イオンと Na^+ イオンのイオン交換により Na^+ イオンはゲル外に放出されるためゲル中濃度は減少する。 Na^+ イ

Fig. 4 Distribution of Na^+ concentration within the gels placed in each compartment

Fig. 5 Mechanism of shrinkage and dehydration

オンの一部は泳動し、これに伴い陰極側では Na^+ イオンによるイオン強度の増加によってゲル中の濃度は増加する。また、一部の Na^+ イオンは滴下水とともにゲル層から排出される。以上のことを総合すると、本系内におけるゲルの収縮・脱水現象は Fig. 5 に模式的に示す物質移動過程によって起こると言える。すなわち、

① 電圧印加により陽・陰極で電極反応 (1), (2) が起こり H^+ , OH^- イオンが生成する。

② 陽極で電極反応 (1) により生じた H^+ イオンとゲル中の Na^+ イオンの交換反応が起こる。これに伴い、ゲルは収縮・脱水 (5) する。

③ ゲル中の Na^+ イオンは電気泳動によりゲル間隙水中を移動し、陰極近傍に蓄積する。

④ 過程③により陰極側ではイオン強度が増加する。これに伴いゲルは収縮・脱水(⑤)する。

以上のことから、ゲルの電場による収縮・脱水現象は電極反応による H^+ イオンの生成および Na^+ イオンの電気泳動に依存していると言える。したがって、脱水速度は電圧または電流の大きさに依存する(Fig.2)。

Literature cited

1) Hasebe, M. and Y. Osada : *Nippon Kagakukai Syunki Taikai Yokoshu II*, 1608 (1985)

- 2) Hirose, Y.: *Dai 3 Kai Kobunshi Geru Kenkyukai Koen Yokoshu*, 13 (1988)
- 3) Nakano, Y., S.Iwamoto, S.Yamamoto, M.Uchida and M.Okawa: *Polymer Preprints, Japan* 37, [9], 3088 (1988)
- 4) Nakano, Y., Y.Seida, M.Uchida and S.Yamamoto: *J. Chem. Eng. Japan*, 23, 574 (1990)
- 5) Osada, Y. and M.Hasebe: *Chem. Lett.*, 1285 (1985)
- 6) Sakohara, S., N.Taniguchi and M.Asaeda: *Kagaku Kogaku Kyokai Dai 52 Nenka Koen Yoshishu*, 105 (1987)
- 7) Tanaka, T.: *Scientific American*, 244, 110 (1981)
- 8) idem : *Science*, 218, 467 (1982)

Shrinking Behavior and Dehydration of Ionic Hydrogel in an Electric Field

Yoshimi Seida and Yoshio Nakano

Department of Chemical Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu 432

Key Words : Ionic Hydrogel, Electric Field, Shrinkage, Dehydration, Ionic Strength, Electrophoresis

The mechanism of shrinkage and dehydration of ionic hydrogels packed in an electric cell were investigated on the basis of the distribution of pH around the gel, the Na^+ ion concentration within the gels packed in the cell and the dehydration rate.

It was found that shrinkage and dehydration of the ionic gels take place through the following processes: ① generation of H^+ and OH^- ions by electrolysis; ② ion-exchange between H^+ ions generated on the anode and Na^+ ions dissociated originally within the gels; ③ accumulation of Na^+ ions near the cathode by electrophoresis; and ④ increase in ionic strength near the cathode caused by process ③. Therefore, the shrinkage and dehydration of ionic gels depend on the generation of H^+ ions by electrolysis and electrophoresis of Na^+ ions.