

技術報告

るつぼ内液体へのガス吹き付け時の ガス側物質移動

© 1984 ISIJ

齋藤 宏*・吉沢 昭宣*²・相馬 胤和*²

Gas-phase Mass Transfer by Impinging Jet on Liquid Surface in Crucible

Hiroshi SAITO, Akinori YOSHIKAWA, and Tanekazu SŌMA

Synopsis:

Average mass transfer between an impinging laminar jet of gas and a liquid surface in a crucible was studied.

The experiments were carried out in the following systems;

- a) $\text{H}_2\text{O}(\text{l})-\text{H}_2(\text{g})$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})-\text{CO}_2(\text{g})$ and $\text{H}_2\text{O}(\text{l})-\text{CO}_2(\text{g})$ systems with known diffusion coefficients $D_{AB}(\text{m}^2/\text{s})$ near room temperature ($10\sim 60^\circ\text{C}$),
b) $\text{FeCl}_2(\text{l})-\text{N}_2(\text{g})$ system with unknown diffusion coefficient in high temperature ($700\sim 930^\circ\text{C}$).

(1) For the average Sherwood number $Sh(\equiv kd_c/D_{AB})$, the correlation was obtained as

$$Sh = m(r_c/d)^{-1} Re^{0.87} Sc^{0.66}, \quad (m = 0.56 \pm 0.06)$$

by the experiment on systems a) under condition;

$$4 \leq Re \leq 800, \quad 0.5 \leq Sc \leq 1.24, \quad 3.17 \leq (r_c/d) \leq 9.5.$$

(2) For the system b), Sh could also be expressed by the above equation above for $20 \leq Re \leq 200$, $r_c/d = 2.42$.

(3) Temperature dependence of the diffusion coefficient of $\text{FeCl}_2(\text{g})$ in $\text{N}_2(\text{g})$ for 700 to 930°C , 1 atm was obtained as

$$D_{\text{FeCl}_2-\text{N}_2} = a(T/273)^{2.0} \times 10^{-4}, \quad (a = 0.31 \pm 0.01) (\text{m}^2/\text{s})$$

based on the similarity between experiments a) and b) for gas-phase mass transfer.

1. 緒 言

円柱軸対称で、るつぼ中の液体に層流ガスジェットを吹き付け蒸発させる際の物質移動については、谷口ら^{1)~3)}の報告があり信頼できる相関式が与えられている。筆者らは、金属塩化物の蒸気を不活性ガスで輸送し、定量供給するために谷口らの相関式を用いて供給速度を算出しようとしたが、2つの不安な点があった。

第1は、谷口らの実験においては、るつぼ出口に多孔質板が設けられていることである。後流側に圧損の大きい多孔質板を置いて偏流を防止し、るつぼ外の流れの影響をなくすことは実験の再現性を良くするのに極めて有効であるが、高温の実際の系においては、多孔質板の材質などの問題で必ずしもこれを設けることができない場合が多い。多孔質板の有無は、流れの形状に大きな影響を及ぼすと考えられ、レイノルズ数の小さい領域で特に物質移動速度にこの影響が現れる可能性がある。

第2は、吹き付けガスと蒸気の密度差の影響である。金属塩化物などでは密度比が10以上になる場合があり、これが流れにどう影響して物質移動速度をどう変え

るかが未明である。また、高温ではレイノルズ数が低下し、かつ温度の不均一が生じやすいため、自然対流の効果がより顕著になると考えられる。

そこで筆者らは、多孔質板の有無とガスと蒸気の密度差の影響を評価するために、常温で3種の系に対して実験を行い蒸発速度の相関式を求めた。更に、この相関式で高温の FeCl_2 の蒸発速度の場合も記述できることを確認し、あわせて、 N_2 ガス中での FeCl_2 の拡散係数を推算したのでこれについて報告する。

2. 実験方法

常温における蒸発実験 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})-\text{H}_2(\text{g})$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})-\text{CO}_2(\text{g})$ および $\text{H}_2\text{O}(\text{l})-\text{CO}_2(\text{g})$ 系の装置全体の概略を Fig. 1 に示す。吹き付けガスとして H_2 または CO_2 を使用し、⑤のステンレス製ノズル(内径 $0.2\sim 0.6\text{cm}$) よりガラス製のるつぼ⑧(内径 3.8cm) 内の液体(水、エチルアルコール)表面に吹き付けた。このるつぼをモリブデン線(径 0.1cm) で天秤⑩に吊して、直接液体の重量変化(=蒸発量=物質移動量)を読み取った。空気が反応管内へ混入するのを防ぐために、吹き付けガス

昭和54年10月本会講演大会にて発表 昭和57年11月4日受付 (Received Nov. 4, 1982)

* 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

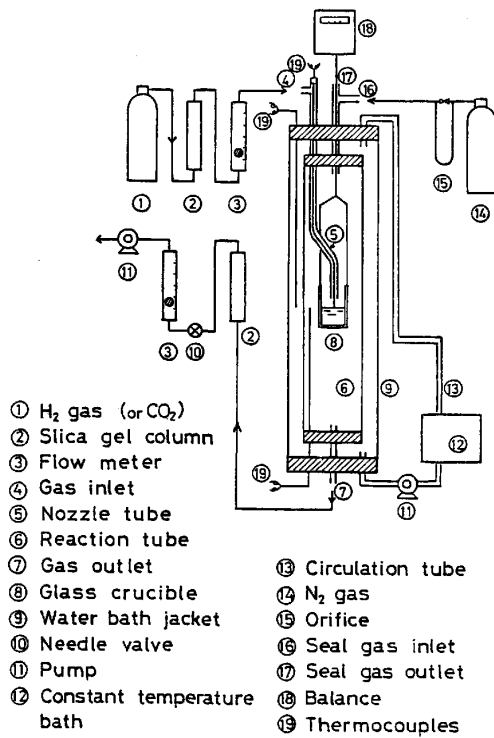


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

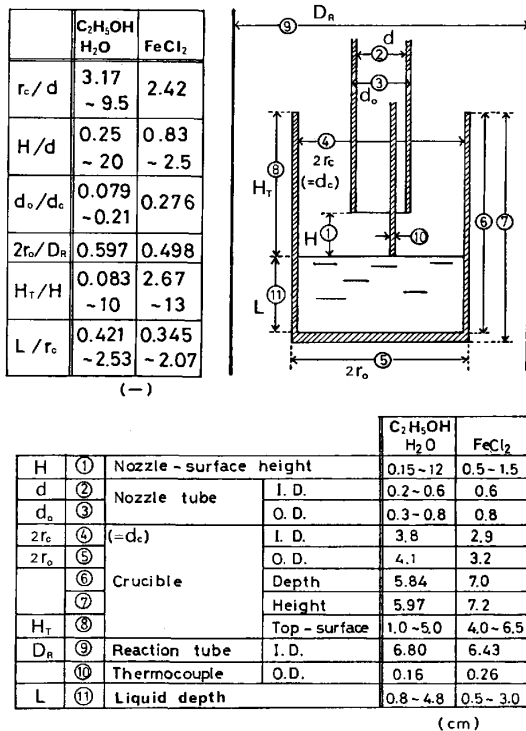


Fig. 2. Dimension of crucible and nozzle.

の流量と等しい流量で強制排気することによつて、天秤に吊されたモリブデン線部分のガスシールを行つた(⑯, ⑰)。また、反応管全体を一定温度に保つために二重管にし、その中を恒温水槽⑫からの一定温度の水を

循環させた。温度は、ノズルに取り付けたシース型のクロメル・アルメル熱電対(径 0.16 cm)により測定した†。

高温における蒸発実験 FeCl₂(l)-N₂(g) 系においては、反応管の温度はニクロム線抵抗炉を温度制御することにより一定に保ち、軟鋼製るつぼを使用した。その他の装置は常温実験と同一である。るつぼとノズルの間の位置関係を Fig. 2 に一括して示す。

谷口らの得た相関式を検証するのが目的なので、るつぼ上端には多孔質板を設けていない。また、できるだけ谷口らと同一の用字で寸法を記述するようにつとめた。

液体の重量変化の測定は、液面近傍の温度、反応管内のガスの流れなどが十分一定になつたことを確認してから行つた。なお、実験での圧力はすべて大気圧に等しい。

3. 実験結果および考察

Fig. 3 と Fig. 4 は吹き付け流速を変えたときの時間 *t* 対重量変化 ΔW の測定例である。常温、高温とも十分定常的な物質移動が起こつている。この勾配 $-dW/dt$ (蒸発速度) と物性値および諸寸法から、レイノルズ数 *Re*, シャーウッド数 *Sh*, シュミット数 *Sc* を次のように定義して相関式を得る。

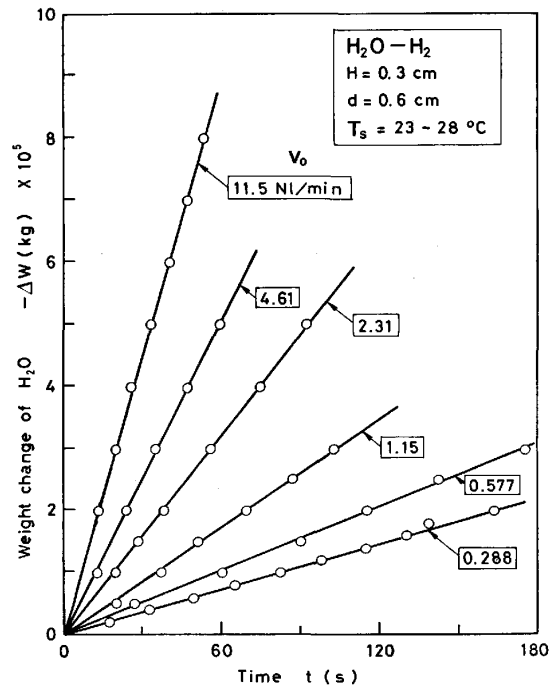


Fig. 3. Weight change of H₂O with time.

† ノズル内径 0.6cm のときは、熱電対をノズル内部に取り付け、熱電対の位置を自由に調節固定できるようにした。ノズル内径 0.38~0.2 cm のときは、ノズル外壁面に固定した。この熱電対挿入による流れの乱れの効果を定量的に評価することはしていないが、結果としてはほぼこの影響は無視できると考えられる。



Fig. 4. Weight change of FeCl₂ with time.

$$Re = \frac{dU\rho_G}{\mu_G}, \text{ (ノズル内径, 温度 } T_G \text{ 基準)} \dots (1)$$

$$Sh = \frac{kd_c}{D_{AB}}, \text{ (るつぼ内径, 温度 } T_S \text{ 基準)} \dots (2)$$

$$Sc = \frac{\mu_G}{\rho_G D_{AB}}, \text{ (温度 } T_S \text{ 基準)} \dots (3)$$

- ここで, d : ノズル内径 (m)
- d_c : るつぼ内径 (m)
- U : ノズル内の出口近傍での平均ガス流速 (m/s)
- ρ_G : 吹き付けガスの密度 (kg/m³)
- μ_G : 吹き付けガスの粘度 (Pa·s)
- k : ガス境界物質移動係数 (m/s)
- D_{AB} : B ガス中での A ガスの拡散係数 (m²/s)
- T_G : ノズル内の出口近傍でのガス温度 (°C)
- T_S : 液面温度 (°C)

である。これらの定義を用いる理由は、 Re は層流ジェットの出外では明確な定義ができないため、 Sh は液面の温度における全表面からの物質移動速度の平均値を表したいため、 Sc は液面におけるガス側の運動量と物質の移動速度との比を基準にしたためである。

液面温度 T_S としては、正確な測定のできる液面近傍のガス温度 T_{GS} と液面近傍の液温度 T_{LS} の平均を用いた。なお、 $T_{GS}-T_{LS}$ は常温系では 17~3°C、高温系では 25~0°C であつた。 T_G-T_S については、常温系で 11~-2°C、高温系で 13~0°C であつた。

なお、高ガス流量域で考えられる誤差として静圧の影響

がある。すなわち、ガスの運動エネルギー ($\rho_G U^2/2$) がすべて、液面における直径 d (=ノズル内径) の円内で静圧に変換されると仮定すれば、その値は CO₂ ガスで $Re=800$ のとき約 3 mg に相当する。これは本実験で考え得られる圧力の効果の最大値である。また、このときの実験データの $-\Delta W$ 対 t の関係も、Fig. 3, 4 に示したような原点を通る直線が得られている。以上から、ガスが液面に及ぼす静圧は無視できるか、少なくとも同一条件においては一定値であるといえる。

したがつて、 $-\Delta W$ 対 t のグラフ (本実験では、いずれの条件下でも原点を通る直線であつた) の傾きである蒸発速度 $-dW/dt$ の値には、静圧の影響は無いと考えてよい。

蒸気と吹き付けガスの密度差の影響を検討するために常温では H₂O-H₂, C₂H₅OH-CO₂, H₂O-CO₂ の 3 つの系、すなわち蒸気の密度を ρ_V とすれば、密度比 ρ_V/ρ_G はそれぞれ 8.93, 1.05, 0.41 を用い、高温では FeCl₂-N₂ 系の $\rho_V/\rho_G=4.53$ を用いた。

(2) 式における k の算出は次式によつた。

$$-\frac{dW}{dt} = k \cdot \frac{\pi}{4} d_c^2 (C_{sat} - C_0) \dots (4)$$

ここで、 C_{sat} は液面温度 T_S における飽和蒸気圧から求まる平衡濃度 (kg/m³)、 C_0 はノズル出口における拡散種の濃度 (=0) である。

また、(1)~(3) 式で必要な物性値の算出のための諸式は以下のとおりである。

粘度: SUTHERLAND の式⁴⁾ より求めた。

$$H_2; \mu_G = 6.71 \times 10^{-7} T^{3/2} / (83 + T) \dots (5)$$

$$CO_2; \mu_G = 1.655 \times 10^{-6} T^{3/2} / (274 + T) \dots (6)$$

$$N_2; \mu_G = 1.378 \times 10^{-6} T^{3/2} / (103 + T) \dots (7)$$

ここで、蒸気分圧が小さいので混合ガスではなく、純ガスの粘度を用いている。 T は絶対温度である。

飽和蒸気圧: H₂O, C₂H₅OH については ANTOINE の式⁵⁾ を使用し、FeCl₂ については BARIN ら⁶⁾ のデータ集から引用した。

$$H_2O; \log_{10} P_{mmHg} = 8.108 - 1750 / (T - 38.1) \dots (8)$$

$$C_2H_5OH; \log_{10} P_{mmHg} = 8.213 - 1652 / (T - 41.6) \dots (9)$$

$$FeCl_2; \log_{10} P_{mmHg} = 26.53 - (9475/T) - 5.23 \log_{10} T \dots (10)$$

拡散係数: 化学工学便覧⁷⁾ より次式を用いた。

$$H_2O \text{ in } H_2; D_{AB} = 0.7516 (T/273)^{1.75} \times 10^{-4} \dots (11)$$

$$C_2H_5OH \text{ in } CO_2; D_{AB} = 0.0685 (T/273)^{2.0}$$

$$\times 10^{-4} \dots \dots \dots (12)$$

$$H_2O \text{ in } CO_2; D_{AB}=0.1387(T/273)^{2.0} \times 10^{-4} \dots \dots \dots (13)$$

本実験に関する無次元数は、シャーウッド数 Sh 、ヌッセルト数 Nu 、フーリエ数 Fo 、プラントル数 Pr 、レイノルズ数 Re 、シュミット数 Sc および各寸法比である。ここで、定常状態なので Fo 、伝熱律速になつていないので Nu と Pr は相関式に入つて来ない。変更した寸法は、ノズル出口と液面間の距離 H 、ノズル内径 d 、液の深さ L のみである。したがつて寸法比の無次元項は、るつぼの半径 r_c を基準にすれば H/r_c 、 d/r_c 、 L/r_c の3つとなるが、 L に対する蒸発への影響は実験的に認められなかつたので、結局次の相関式が得られる。

$$Sh = Sh(Re, Sc, H/r_c, d/r_c) = Sh(Re, Sc, H/d, r_c/d)$$

温度、ノズル高さ、ノズル内径、吹き付けガス流量を変えた実験の結果を常温系について整理すると Fig. 5 のようになり、ほぼ次式でまとめられる。

$$Sh = m \left(\frac{r_c}{d} \right)^{-1} Re^{0.87} Sc^{0.66}, \quad (m = 0.56 \pm 0.06, \quad H/d \leq (H/d)_{crit}) \dots \dots \dots (14)$$

$$H/d \leq (H/d)_{crit} \dots \dots \dots (14)$$

ここで、 r_c : るつぼ半径 (m)

r_c/d : 無次元化したるつぼ半径 (-)

H : ノズル出口と液面間の距離 (m)

H/d : 無次元化したノズルと液面間の距離 (-)

$(H/d)_{crit}$: Sh に対する H/d の影響が現れ始める値 (-)

である。(14)式は $H/d \leq (H/d)_{crit}$ すなわち、 Sh が H/d に無関係な範囲で成立する。

谷口らは、次の相関式を得ている。

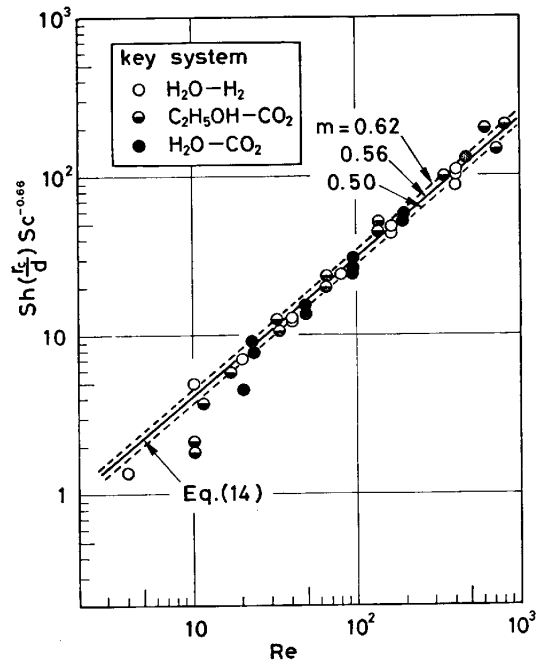


Fig. 5. Sherwood number for various system.

$$Sh^* = n \left(\frac{r_c}{d} \right)^{-1.5} Re^{0.66} Sc^{0.5}, \quad (n = 0.32 \pm 0.06, \quad H/d \leq (H/d)_{crit}) \dots \dots \dots (15)$$

$$H/d \leq (H/d)_{crit} \dots \dots \dots (15)$$

ここで、 Sh^* : ノズル内径基準のシャーウッド数 (= kd/D_{AB}) (-) である。後述するように、筆者らの結果と谷口らの結果を比較したのが Fig. 9, Fig. 10 であるが、大きな差のないことがわかる。

Fig. 5 において、 Re の小さい領域では実験時間が長くなり、自然蒸発の影響が重なつて来るために確実なこととは言えないが、密度比 ρ_v/ρ_g が大きいほど小 Re 域までよくこの関係が適合し、 ρ_v/ρ_g が小さくなるにつれ、より Re の大きい所でデータが相関式より小に偏

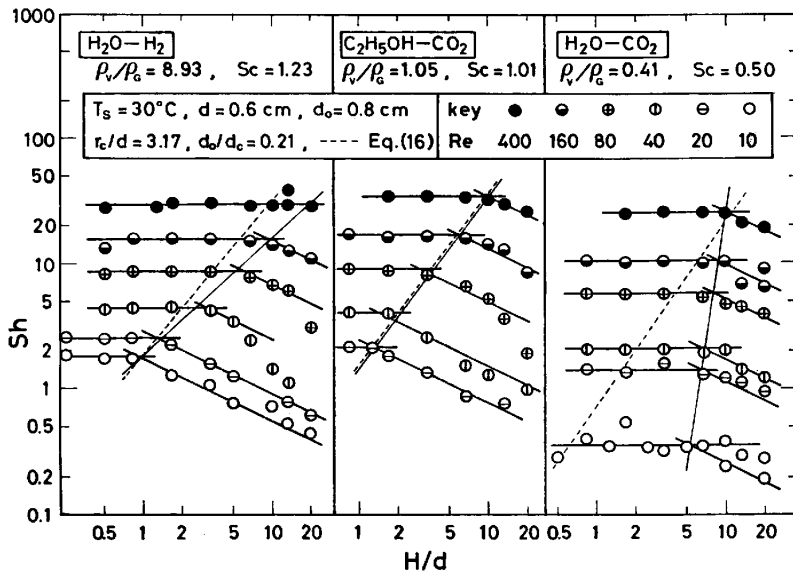


Fig. 6. Relation between Sh and H/d for varying Re .

倚しはじめる傾向が認められる。これは、蒸気が重いと液面近傍から上方に向かって濃度が低減していく安定な層がらつぼ内に形成され、その厚み δ はジェット運動量できまるが、蒸気が軽いとこのような層は形成されにくく、自然対流に助けられて小 Re でも Sh は大きくなるのではないかという単純な予想に反している。

そこで、ノズル出口と液面間の相対距離 H/d と Sh の関係を、 Re をパラメータとして3つの系についてプロットしたのが Fig. 6 である。 Sh が H/d に無関係となる領域と依存する領域の境である $(H/d)_{crit}$ は、 ρ_V/ρ_G が大きいと Re に大きく依存し、 ρ_V/ρ_G が小となると Re にあまり依存しない。図中の破線は谷口らの与えた $(H/d)_{crit}$ の関係式である。

$$\left(\frac{H}{d}\right)_{crit} = 0.00464 Re^{0.68} \left(\frac{r_c}{d}\right)^{1.5} \exp\left\{3.96\left(\frac{d_o}{d_c}\right)\right\} \frac{\exp(Sc)}{Sc} \dots\dots\dots (16)$$

ここで、 d_o : ノズル外径 (m)

(14), (15)式の成り立つ $H/d \leq (H/d)_{crit}$ の領域は、ジェットが液面に十分に到達している強制対流の領域である。 H_2O-CO_2 系に着目すると、 $Re=10$ においては H_2O-H_2 系の6~7倍のジェット到達距離を有するようになるが、一方ガス流速を40倍にしてもこの距離が2倍にしかない。また、 $Re \leq 20$ では $H/d > (H/d)_{crit}$ の自然対流(蒸発)が影響している範囲と同様に、 Sh のばらつきが大きい。

これが示唆する点は、 ρ_V/ρ_G が1より小さくなると、吹き付けガスの一部は密度差に助けられて低流速でも液面に接近できるが、かなりの部分は自然対流にまきこまれて液面に近付けないうちに出るのではないか。すなわち、多孔質板による整流がないことの効果として、拡散層の厚み δ が時間的・空間的に平均して厚くなっているのではないかということである。

しかし、いずれにしてもこの効果はそう大きなものではなく、 $H/d \leq (H/d)_{crit}$ で $Re \geq 20$ では多孔質板の有無や蒸気と吹き付けガスの密度差に関係なく、(14)式あるいは(15)式で十分であることが言える。

そこで、高温の $FeCl_2-N_2$ 系のデータを(14)式を用いて整理したのが Fig. 7 である。 $Re \geq 30$ で(14)式にはほぼ乗せることができる。 $\rho_V/\rho_G=4.53$ で十分1より大きいから、 $Re \sim 20$ で下に偏るのは炉上部の温度が低いための熱対流の影響が出ているものと考えられる。

また、 N_2 ガス中での $FeCl_2$ の拡散係数 $D_{FeCl_2-N_2}$ を(14)式を用いて推算し、 $D_{FeCl_2-N_2}$ 対絶対温度 T の関係を示したのが Fig. 8 である。これより次の結果を得

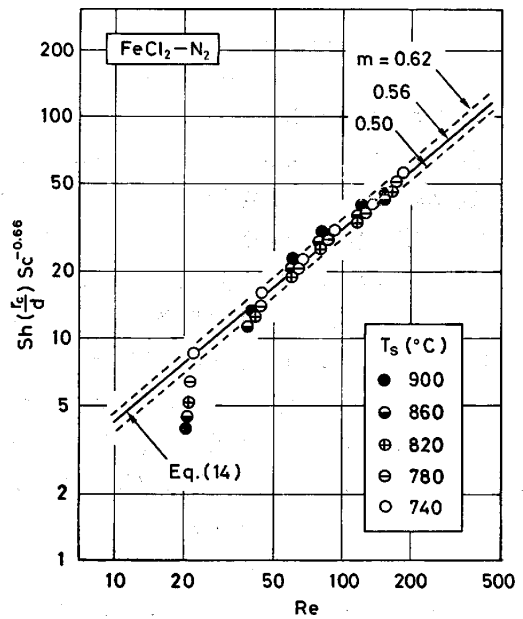


Fig. 7. Sherwood number for $FeCl_2-N_2$ system.

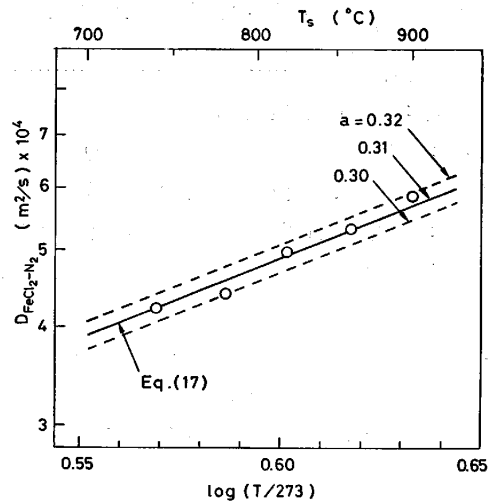


Fig. 8. Temperature dependence of the diffusion coefficient of $FeCl_2$ (g) in N_2 (g).

た。

$$D_{FeCl_2-N_2} = a(T/273)^{2.0} \times 10^{-4}, \quad (a=0.31 \pm 0.01, T_S=700 \sim 930^\circ C) \dots\dots\dots (17)$$

(17)式は(11)~(13)式と同型の式である。なお、 $D_{FeCl_2-N_2}$ の値は、これまで報告されていない。

Table 1 に示した従来のデータと本研究のデータを(14)式に基づいて整理したのが Fig. 9 であり、(15)式に基づいて整理したのが Fig. 10 である。

これから、本研究で得た(14)式と谷口らが得た(15)式の両式とも、 $Re \geq 20$ 、 $H/d \leq (H/d)_{crit}$ において、るつぼ中の液体へのガス吹き付けによるガス側物質移動に関

Table 1. Experimental values.

key	Investigator, system	Temp. (°C)	r_c (cm)	d (cm)	H/d (-)	r_c/d (-)	Sc (-)
⊕	TANIGUCHI et al. ^{1) 2)}	20	2.0	0.6~1.26	1.5~6.0	1.59~3.33	2.55
○	Naphthalene-N ₂ Graphite-CO ₂ ·CO	1500	1.85	0.6~1.30	2.31~5.0	1.42~3.08	0.85
●	NOMURA et al. ⁸⁾	1600	2.0	0.4~1.0	0.5~1.25	2~5	0.91~0.94
△	ITO et al. ⁹⁾	1600	1.9	0.9	0.78	2.11	0.57
●	This study	10~50	1.9	0.38~0.6	0.25~10	3.17~5	1.24~1.23
	{ H ₂ O-H ₂	10~50	1.9	0.2~0.6	0.25~20	3.17~9.5	1.02~1.01
	{ C ₂ H ₅ OH-CO ₂	20~60	1.9	0.38~0.6	0.25~10	3.17~5	0.50
	{ H ₂ O-CO ₂	700~930	1.45	0.6	0.83~2.5	2.4	0.28~0.26†
▲	FeCl ₂ -N ₂						

† Value calculated in this study ; $D_{FeCl_2-N_2} = 3.9 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4}$ (m²/s).

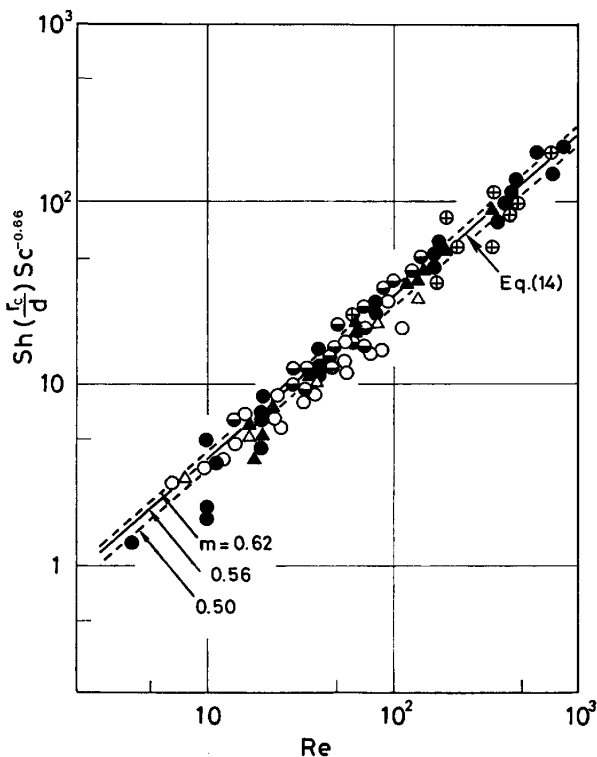


Fig. 9. Comparison between Eq. (14) obtained in this study and data from different experiments. Symbols cf. Table 1.

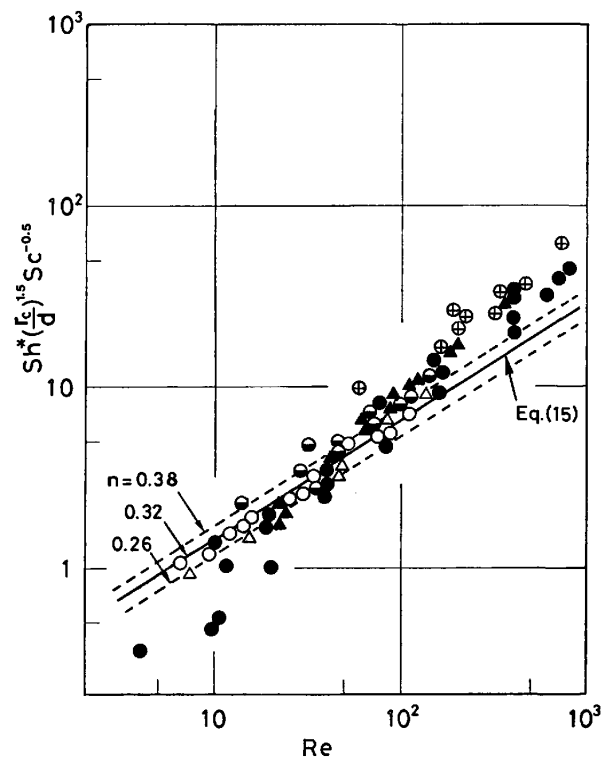


Fig. 10. Comparison between Eq. (15) obtained by TANIGUCHI et al and data from different experiments. Symbols cf. Table 1.

する相関式として十分適用できるといえる。わずかに、(14)式の方がばらつきが少ない程度である。

4. 結 言

自然対流が無視できるような高 Re 域から自然対流の効果が大きいと考えられる低 Re 域において、谷口らの相関式 ((15)式) が整流用の多孔質板がなく、かつ、蒸気と吹き付けガスの密度差が大きい系および高温系で適用できるかを検証した。

その結果 $Re \geq 20$, $H/d \leq (H/d)_{crit}$ において (15)式 (および (14)式) は十分適用可能であることがわかった。

ただし、 $(H/d)_{crit}$ は ρ_V/ρ_G に依存する。

また、常温実験で得た (14)式を用いて N₂ ガス中での FeCl₂ ガスの拡散係数の温度依存性を推算した結果、(17)式で表すことができた。

終わりに、本研究遂行に協力された田鎖弘幸氏 (現、昭和電線電纜) ならびに奥村幸正氏 (現、ディーゼル機器) に感謝します。また、本研究の一部は昭和 56 年度文部省科学研究費補助金 (奨励研究 B) によつて行われたことを記し、あわせて感謝いたします。

文 献

- 1) 谷口尚司, 菊池 淳, 前田四郎: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 191
- 2) 谷口尚司, 菊池 淳, 前田四郎: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1071
- 3) 谷口尚司, 菊池 淳, 只木楨力, 前田四郎: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1830
- 4) 化学便覧第 2 版基礎編Ⅱ (日本化学会編) (1965), p. 502 [丸善]
- 5) 化学工学便覧改訂 4 版 (化学工学協会編) (1978), p. 25 [丸善]
- 6) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973), p. 282 [Springer-Verlag]
- 7) 化学工学便覧第 3 版 (化学工学協会編) (1958), p. 47 [丸善]
- 8) 野村宏之, 森 一美: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1468
- 9) 伊藤公允, 佐野幸吉, 有野俊介: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 13