

© 1990 ISIJ

論文

水モデルにおける超音波振動ノズルによる
液中気泡の微細化と気-液間反応の促進川上正博*・戸野直之*²・堂脇正市*³・伊藤公允*Disintegration of Bubbles and Acceleration of Gas-Liquid Reaction with
Ultrasonic Vibrating Nozzle in Water Model Experiment

Masahiro KAWAKAMI, Naoyuki TONO, Shouichi DOUWAKI and Koin ITO

Synopsis:

The possibility to disintegrate bubbles and to accelerate gas-liquid reactions has been investigated by applying ultrasonic vibration to the injection nozzle in water model experiment. The formation of fine bubbles was examined by visual observation. The acceleration effect was examined in absorption of CO₂ to NaOH solution and distilled water, and desorption of CO₂ from the latter solution. The bubbles were disintegrated by the application of ultrasonic vibration. The effect was remarkable at low gas injection rate. At high gas injection rate, however, large bubbles were formed discontinuously along with the fine bubbles formation. The fine bubbles penetrated deeper into the solution due to the jet stream induced by the ultrasonic vibration. All of the above gas-liquid reactions were accelerated by the application of ultrasonic vibration. This was attributed both to the larger interfacial area caused by the disintegration of bubbles and to longer residence time of bubbles in the solution. The mechanism of the disintegration is considered as follows: in the negative pressure period of vibration, cavities are formed in the vicinity of nozzle tip, where some amount of gas penetrate into, then the gas is disintegrated into fine bubbles in high pressure period of vibration. There existed the optimum nozzle dimension to accelerate the reaction, which was determined by compromise between linear velocity of gas and amplification of vibration at nozzle tip.

Key words: ultrasonic vibration; gas injection nozzle; water model; acceleration; gas-liquid reaction; bubble disintegration.

1. 緒 言

溶鉄の脱窒や溶融アルミニウムの脱ガスのような、ガスの吹込みによる溶融金属の脱ガス反応では、吹き込まれたガスの利用効率は、必ずしも高くない。すなわち、吹き込まれたガスは溶融金属中のガス成分で飽和せず、溶融金属から排出される¹⁾。この利用率を高め、反応を促進するためには、吹き込んだガスを細かくし、気泡の比表面積を増大する必要がある。また、連铸タンディッシュ内へのガス吹込みの場合にも、パウダーの巻込み防止と介在物の凝集分離の促進の観点から、気泡の微細化の重要性が指摘されている²⁾。

溶鋼中に吹き込んだ気泡の微細化法としては、スピニ

ングノズル²⁾³⁾や貫通細孔をもつポーラスプラグを用いるものが報告されている⁴⁾。しかし、実際にどれだけ小さな気泡が発生しているか、また、気泡の微細化によってどれだけ効果があったか、といった点は明らかでない。水モデルではあるが、羽口前方に邪魔板を置く方法も報告されている⁵⁾。しかし、気-液間の反応促進効果は得られていない。

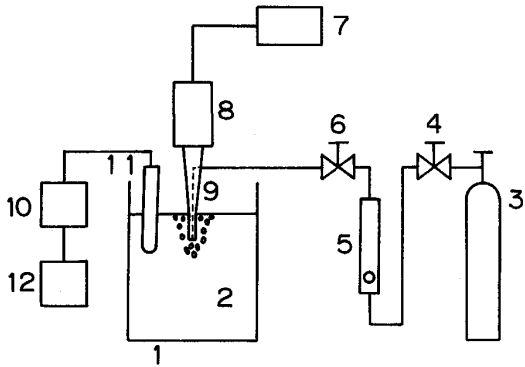
本研究では、ノズル先端に超音波振動を与えることにより、気泡の微細化と気-液間反応の促進の可能性を検討した。最終目的は高温の溶融金属への適用であるが、まず、その可能性を水モデルで検討した。気泡の微細化の様子は、写真撮影し、反応の促進効果は、NaOH溶液へのCO₂の吸収、および、蒸留水へのCO₂の吸収と、

昭和63年4月本会講演大会にて発表 平成元年9月18日受付 (Received Sep. 18, 1989)

* 豊橋技術科学大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho Toyohashi 440)

*² 豊橋技術科学大学大学院 (現: マツダ(株))(Graduate School, Toyohashi University of Technology, Now Mazda Motor Corp.)

*³ 豊橋技術科学大学大学院 (現: (株)島津製作所) (Graduate School, Toyohashi University of Technology, Now Shimadzu Corp.)



1: Acrylic vessel 2: Bath, pure water or NaOH solution 3: Gas cylinder 4: Valve 5: Float meter 6: Needle valve 7: Ultrasonic power generator 8: Ultrasonic vibrator 9: Nozzle 10: pH meter 11: pH glass electrode 12: Recorder
 Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

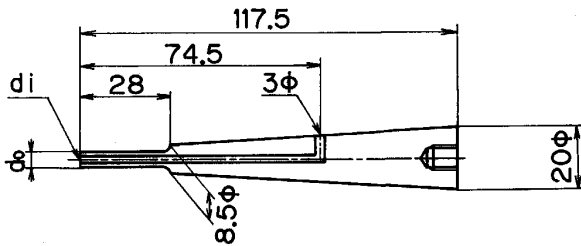


Fig. 2. Dimension of ultrasonic vibrating nozzle.

その後の脱離実験により、調べた。

2. 実験方法

Fig. 1 に、実験装置の概略を示す。容器は内径 0.15 m の透明アクリル製の円筒である。この中に、深さが約 0.15 m となるように、0.02 N-NaOH 溶液または蒸留水を入れた。写真撮影時には、像の歪みを除くため、透明アクリル製の直方体容器内に置き、そのすきまにも、水を充滿した。ノズルは、プラスチックの超音波溶接機のホーンを中心軸にガス導入管をあげ、振動の節の部分にガス導入口をつけたものである。詳細な寸法は、Fig. 2 に示すとおりである。ガス導入管の内径 d_i とホーン先端の外径 d_o は種々変えたが、標準は、 $d_i = 2.0 \times 10^{-3}$ m, $d_o = 5.0 \times 10^{-3}$ m とした。このホーンは周波数 28 kHz, 最大出力 100 W の超音波発振器に取り付け、深さ 0.03 m だけ水浴内に挿入した。なお、写真撮影時は、より多くの気泡を撮影するため、約 0.075 m 挿入した。ガスは N_2 または CO_2 で、流量は $8.3 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ Nm³/s とした。 CO_2 の吸収および脱離量は pH メーターにより測定し、その経時変化はレコーダーに記録した。

3. 反応速度の定量化

3.1 CO_2 溶解量と pH との関係

CO_2 溶解量と pH との関係は、稲田らにより、以下のように与えられている⁶⁾。

$$[CO_2] = \left\{ [H^+] + [NaOH] - \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \right\} \cdot \frac{K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot [H^+] + [H^+]^2}{2 \cdot K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot [H^+]} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $[H^+]$ は水素イオン濃度 (kmol/m³) で、pH の測定値から求まる。 $[NaOH]$ は加えた NaOH の濃度 (kmol/m³) である。 K_{H_2O} および K_1, K_2 は水のイオン積および炭酸イオンの解離平衡定数である。298 K における各定数の値は以下のとおりである。

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$K_1 = [HCO_3^-] \cdot [H^+] / [H_2CO_3] = 10^{-6.35} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$K_2 = [CO_3^{2-}] \cdot [H^+] / [HCO_3^-] = 10^{-10.33} \quad \dots\dots\dots (4)$$

3.2 速度式

本実験では、0.02 N-NaOH 溶液への CO_2 の吸収と、蒸留水への CO_2 の吸収、および、 CO_2 を吸収した蒸留水からの N_2 の吹込みによる CO_2 の脱離、の 3 種類の実験を行った。いずれの実験においても、 CO_2 の濃度 $[CO_2]$ の経時変化は、次式で示す 1 次の速度式で表せた。

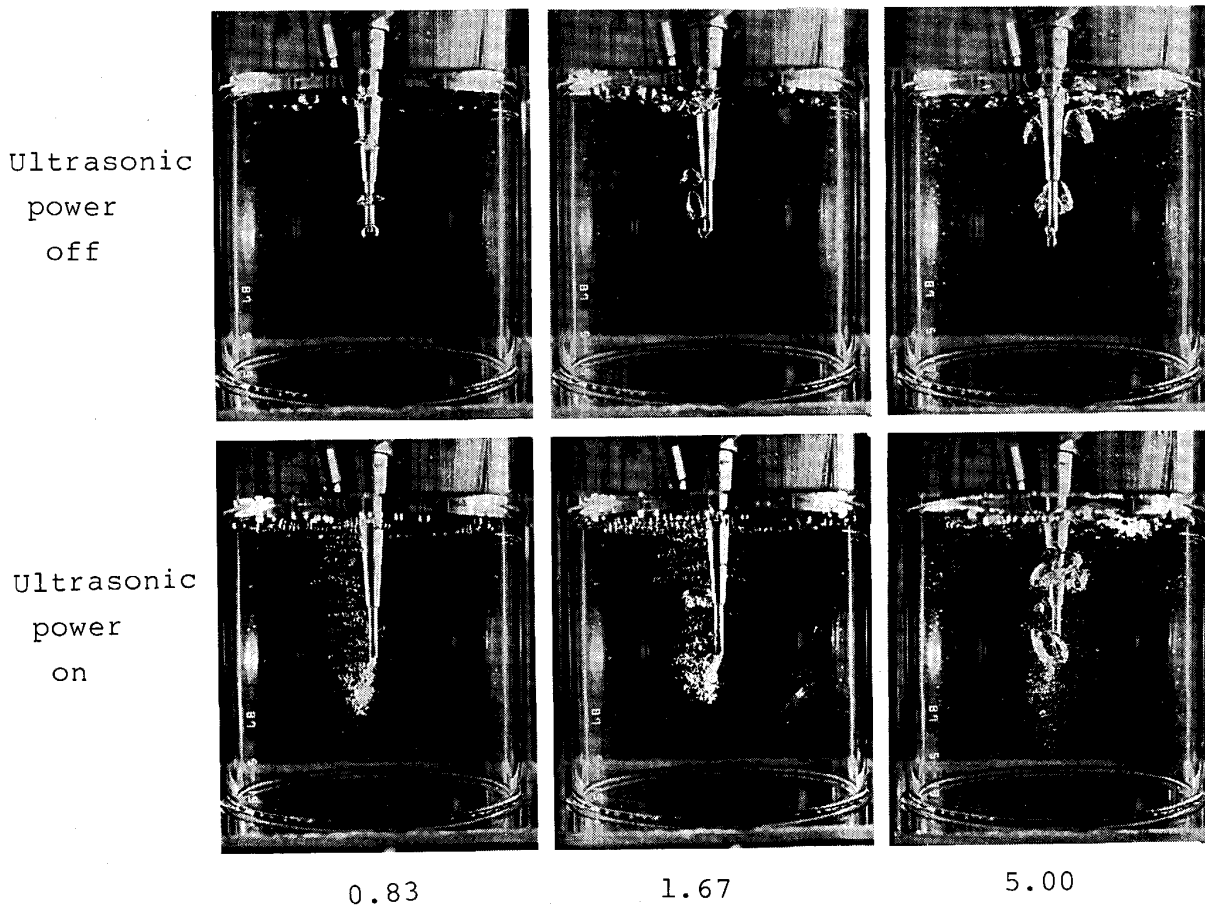
$$\ln \frac{[CO_2]_e - [CO_2]_t}{[CO_2]_e - [CO_2]_0} = -(Ak/V) \cdot t \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここに、添え字の 0 および t は、それぞれ、初期および時間 t における濃度を示している。また、 e は長時間後に濃度変化がなくなった時点での濃度を示している。 A は総表面積 (m²)、 k は総括物質移動係数 (m/s)、 V は浴体積 (m³)、 t は時間 (s) である。本実験のようなガス吹込みプロセスでは、 A を正確に評価することはできないので、容量係数 Ak をもって速度定数とし、反応速度を評価した。

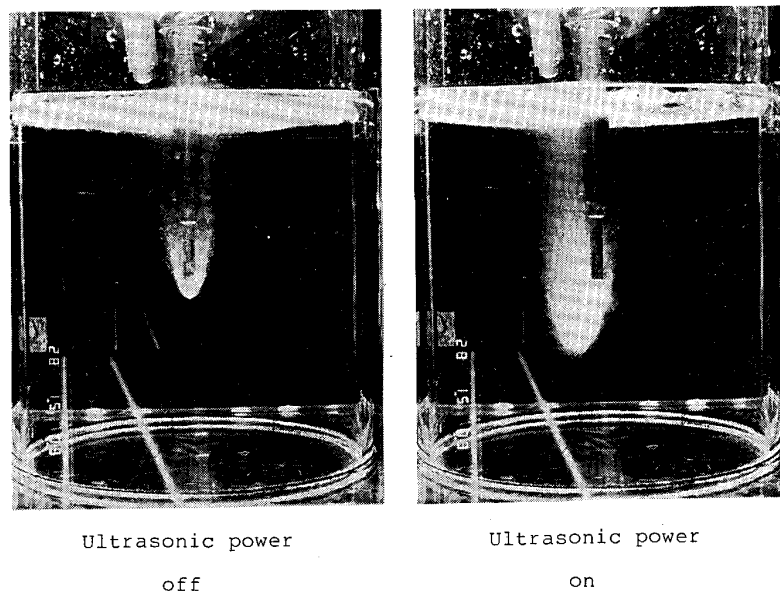
4. 実験結果および考察

4.1 写真撮影結果

Photo. 1 に、シャッター速度 1/1 000 s で撮影した写真を示す。上段は超音波をかけない時の写真であり、これらから、比較的大きな気泡が断続的に発生していることがわかる。一方、下段は出力 100 W で超音波をかけた時の写真で、多くの細かい気泡が連続的に発生していることがわかる。しかし、ガス流量が増すと、細かい気泡の発生と同時に、大きな気泡も断続的に発生していた。これは、超音波により気泡を微細化するのに、流量に、ある限界があることを示していると考えられる。



Gas flow rate : $Q (\times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s})$ $d_i = 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ $d_o = 5.0 \times 10^{-3} \text{ m}$
 Photo. 1. Bubble formation behavior at nozzle tip, with and without ultrasonic vibration.



$d_i = 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ $d_o = 5.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ $Q = 1.67 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$
 Exposure time = 20 s
 Photo. 2. Long time exposure photograph of bubble dispersion zone.

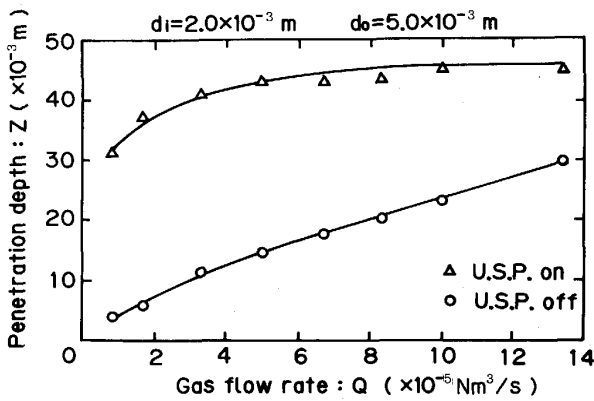


Fig. 3. Penetration depth of bubble dispersion zone as a function of gas injection rate, with and without ultrasonic vibration.

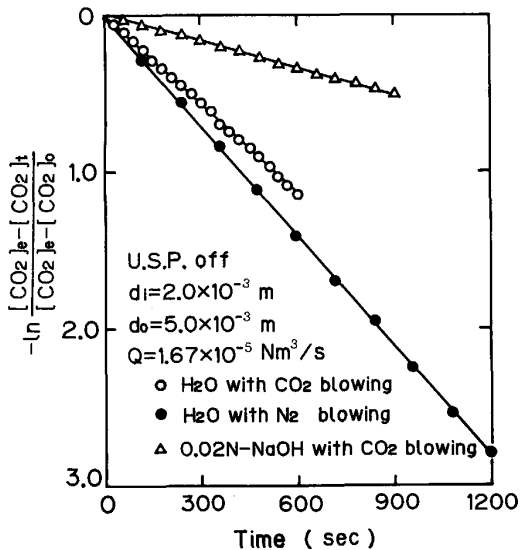


Fig. 4. First order plot of CO₂ absorption and desorption.

Photo. 2 は、長時間露光により、気泡分散領域を撮影したものである。この写真より、超音波をかけることにより、気泡はより深く浴中に侵入することがわかる。これは、超音波をかけることにより、ノズル先端から、いわゆる、超音波噴流と呼ばれる流動が生じ⁷⁾、細かい気泡がそれによって深く運ばれたためと考えられる。

Fig. 3 には、気泡分散領域のノズル先端からの侵入深さを、ガス流量に対して示した。超音波をかけることにより、侵入深さは、特に、低流量域で、著しく増大した。しかし、流量が増すにつれ、その増大効果は小さくなり、侵入深さ自体は、流量に対し一定となった。

4.2 CO₂ の吸収、脱離実験

4.2.1 実験方法の検討

(1) pH メーターの応答性

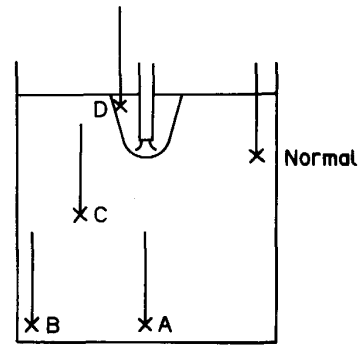


Fig. 5. Position of the glass electrode of pH meter in the bath.

Table 1. Time difference (s) for CO₂ content to reach 0.01 kmol/m³ at the normal and other positions.

	U. S. P.	Q (×10 ⁻⁴ Nm ³ /s)		
		0.167	0.500	1.000
A position-	Off	10	8	5
Normal	On	27	24	11
B position-	Off	-4	17	19
Normal	On	10	16	-7
C position-	Off	-16	-12	13
Normal	On	13	8	6
D position-	Off	0	-9	-8
Normal	On	-3	2	-6

用いた pH メーターの応答性を調べた。蒸留水中に浸漬しておいた pH メーターのガラス電極を pH=4.01 のフタル酸塩標準液中に移したところ、pH メーターの指示値が標準値の 90% に達する時間は 3s 以内であった。本実験では、600 s 以上の経時変化より Ak を求めたので、この程度の応答性は満足できるものと判断した。

(2)(5) 式の妥当性

Fig. 4 に、3 種類の実験における (5) 式のプロットを示す。この実験では、標準ノズルを用い、ガス流量は 1.67×10⁻⁵ Nm³/s で、超音波をかけなかった。図より、(5) 式の関係は 600 s 以上成り立っていることがわかる。この他、すべての実験でも、(5) 式は成り立っており、その直線の傾きより、Ak を求めた。

(3) 浴内の CO₂ 濃度の不均一性

応答性のほぼ等しい 2 本の pH メーターのガラス電極を用い、異なる場所における CO₂ 濃度変化の同時測定により、浴内の不均一性を検討した。

Fig. 5 に、pH メーターのガラス電極の挿入位置を示す。Normal とある位置が通常の挿入位置である。A および B の位置は、淀み点となる可能性があり、CO₂ の濃度変化の遅れが予想される箇所である。逆に、C および D では、濃度変化が早くなると予想される。Table

Table 2. Ak ($\times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) estimated at the normal and other positions.

Position	Q ($\times 10^{-4} \text{ Nm}^3/\text{s}$)					
	0.167	0.500	1.000	0.167	0.500	1.000
	U. S. P. Off			U. S. P. On		
Normal A	1.5 1.5	3.1 3.1	4.2 4.3	3.7 3.5	4.1 4.2	6.3 6.1
Normal B	1.6 1.7	3.2 3.0	4.6 4.3	3.7 3.5	4.7 4.7	7.2 7.2
Normal C	1.6 1.6	3.8 3.7	5.9 5.7	3.9 3.7	5.4 5.0	7.5 7.0
Normal D	1.8 1.8	3.7 3.7	5.8 5.9	3.9 3.7	5.0 4.8	7.2 7.1

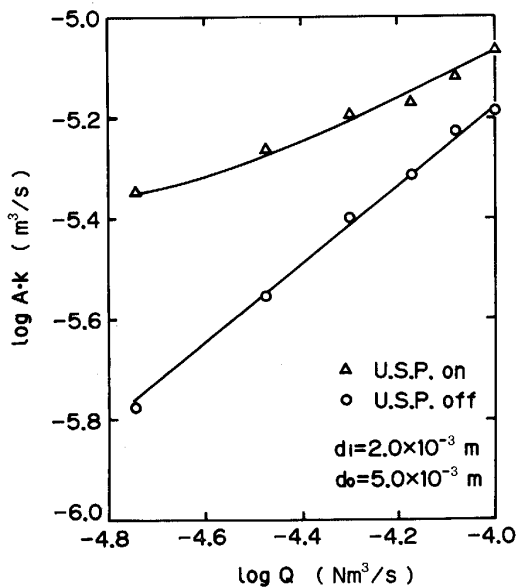


Fig. 6. Volumetric rate constant of CO_2 absorption of NaOH solution, as a function of flow rate of injected gas, with and without ultrasonic vibration.

1には、 CO_2 の吸収実験において、各位置で $[\text{CO}_2]$ が 0.01 kmol/m^3 になる時間とNormalでの時間との差を秒単位で表したものである。ここで、正の値はその位置で濃度変化が遅れていることを示す。これからわかるように、 CO_2 吹込み時に、浴内はかなり不均一になっている。超音波をかけない場合は、A点とB点は淀み点となっていることがわかる。超音波をかけた場合は、A、B点ばかりでなく、C点でも時間遅れが見られる。Table 2は、Normalと各位置で求められた Ak の値を比較したものである。実験は2本の電極を用いて行ったので、比較は、各条件において、NormalとA、NormalとB、・・・のように行うものとする。それによれば、 Ak の値は各位置によってほぼ等しいと言える。すなわち、浴内の各位置では、濃度変化に遅れや進みはあるものの、 Ak の値はほぼ等しかった。したがって、反応速

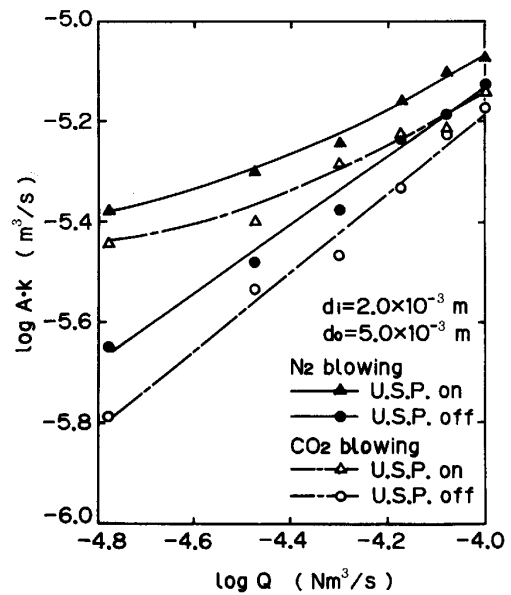


Fig. 7. Volumetric rate constant of CO_2 absorption and desorption in distilled water bath, with and without ultrasonic vibration.

度の評価は、Normalにおける Ak で代表させることができると判断した。

4.2.2 超音波による反応の促進

Fig. 6に、標準寸法のノズルを用い、 0.02 N-NaOH 溶液に CO_2 を吹き込んだ実験で得られた Ak をガス流量に対して両対数プロットした。丸印のプロットは、超音波をかけない場合の結果で、 Ak はガス流量の約0.6乗に比例して増加した。三角印のプロットは、超音波をかけた場合の結果で、超音波をかけることにより、 Ak は大きくなった。その効果は、低ガス流量域ほど大きく、ガス流量の増加と共に、小さくなった。Fig. 7に、蒸留水へ CO_2 を吹き込んで吸収させた場合と、その後、 N_2 を吹き込み、 CO_2 を追い出した場合の結果を示す。用いたノズルは標準寸法のものである。白印は CO_2 の吸収、黒印は脱離の実験結果である。また、丸印は超音波をかけない場合、三角印はかけた場合の結果である。いずれの実験においても、超音波による反応の促進効果は、Fig. 6と同様であった。この反応促進効果は、Photo. 1に見られるように、気泡が微細化されたことと、Photo. 2および、Fig. 3に見られるように、気泡の侵入深さが増し、気泡の浴内滞留時間が増したことの相乗効果と考えられる。

4.2.3 最適ノズル寸法の検討

Photo. 1に見られるように、ガス流量が増すと、微細化しきれない気泡があった。そのため、反応の促進効果も、高ガス流量域では小さくなった。したがって、超

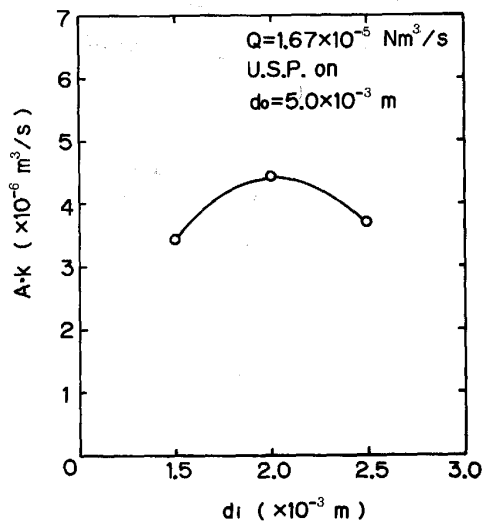


Fig. 8. Change in Ak with inner diameter of the nozzle, at gas injection rate of $1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, with ultrasonic vibration.

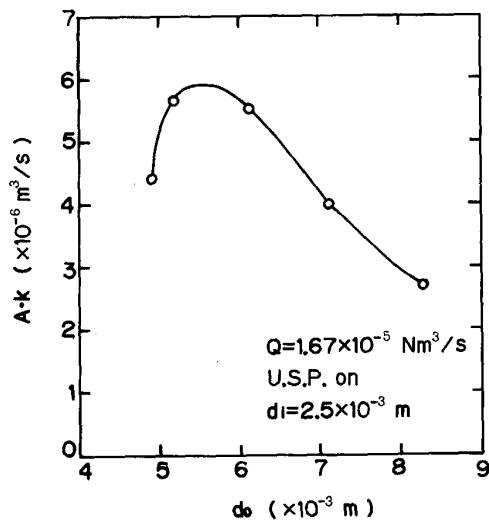


Fig. 9. Change in Ak with outer diameter of the nozzle, at gas injection rate of $1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, with ultrasonic vibration.

音波による気泡の微細化は、ガスのノズル出口での線速度に影響されることが考えられる。そこで、ノズル外径は、 $5 \times 10^{-3} \text{ m}$ で、一定とし、内径を変えたノズルを用い、 0.02 N-NaOH 溶液中に CO_2 を吹き込む実験を行った。Fig. 8 に、ガス流量 $1.67 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$ における Ak をノズル内径に対してプロットした。ノズル内径が $1.5 \times 10^{-3} \text{ m}$ から $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ に増すと、 Ak も増加したが、更に、 $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}$ になると、再び、 Ak は減少した。この減少は、ノズル外径は一定として、内径を増したために、ノズル先端面積が減少したことによると考えられる。そこで、ノズルの内径は $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}$ で一

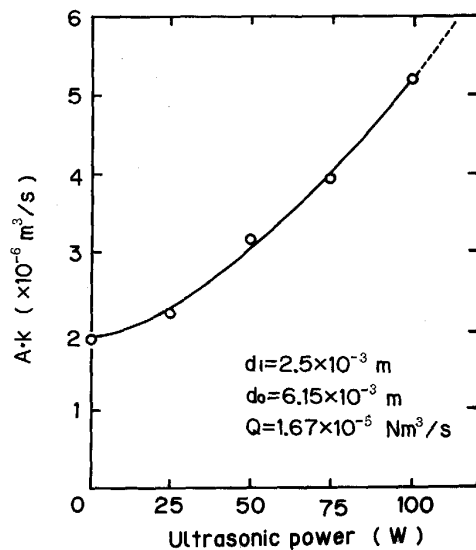


Fig. 10. Change in Ak with ultrasonic power.

定とし、外径を変えた実験を行った。Fig. 9 に、ガス流量 $1.67 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$ における Ak をノズル外径に対してプロットした。この図より、外径の最適値は 5.22 から $6.15 \times 10^{-3} \text{ m}$ の間にあることがわかる。外径が $6.15 \times 10^{-3} \text{ m}$ 以上で Ak が減少するのは、ノズル先端の振幅が減少したためと考えられる。すなわち、ホーン的设计に当たっては、ホーン先端で最大振幅が得られるようにしてあるが、その振幅の増幅率は、先端の外周面積と振動子との取付け面積との比によって決まるからである。ここで求めた内径 $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}$ 、外径 $5.22 \sim 6.15 \times 10^{-3} \text{ m}$ のノズルで得られた Ak は、標準寸法ノズルで得られたものより大きく、この寸法が最適寸法であった。なお、他のガス流量においても、この寸法が最適であった。

4・2・4 超音波出力の影響

Fig. 10 に、内径 $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}$ 、外径 $6.15 \times 10^{-3} \text{ m}$ のノズルを用いて、 0.02 N-NaOH 溶液中に CO_2 を吹き込んだ実験において得られた Ak を超音波出力に対してプロットした。 Ak は超音波出力に対し、直線的ではなく、下に凸の曲線を描いて増加した。このような超音波出力の影響は、喜多らが、減圧下での溶鋼の脱窒や、 CaO のスラグへの溶解に、超音波をかけた時の傾向と一致している⁸⁾⁹⁾。

4・2・5 超音波による反応促進および気泡の微細化機構

超音波をかけることにより、液温が上昇し、反応が促進された、という可能性が考えられる。確かに、超音波をかけると、測定中に、液温は約 2 K ほど上昇した。しかし、この程度の温度上昇は、実験温度範囲内であり、

反応の促進には結びつかないと考えられる。ここでは、すでに記したように、反応の促進効果は、気泡の微細化と、侵入深さの増加による気泡の液中滞留時間の増加によると考える。

気泡の微細化機構を調べる目的で、(i) ガスを吹き込むノズルには超音波をかけず、別の所に、ホーンを挿入し、そこから超音波をかける実験と、(ii) 超音波振動ホーン先端を封じ、直上部に横穴をあけ、そこからガスを吹き込む実験を行った。しかし、いずれの場合も、気泡は微細化されなかった。また、CO₂ の吸収反応も促進されなかった。これらの結果、および、反応促進効果がノズル先端の断面積に依存したことから、超音波振動の負圧期に、ノズル先端部に空隙が生じ、そこに、ガスが侵入し、加圧期にそれが押し潰されて、微細気泡が生成したものと考えられる。

5. 結 言

水モデル実験により、気泡の吹込み用ノズルに超音波振動をかけることによる、気泡の微細化と反応促進を試み、以下の結果を得た。

(1) 目視観察により、ノズルに超音波をかけると、気泡は微細化し、気泡の侵入深さも増大した。この効果は、低ガス流量ほど顕著であり、高ガス流量では、微細化しきれない気泡の断続的な発生も見られた。

(2) NaOH 溶液への CO₂ の吸収、蒸留水への CO₂

の吸収、および、その後の N₂ の吹込みによる CO₂ の脱離のいずれの反応においても、ノズルに超音波をかけることにより、反応は促進された。この促進効果も低ガス流量ほど顕著であった。

(3) この促進効果はノズル形状に依存し、ノズル先端でのガスの線速度、ノズル先端の断面積、および、先端と発振子面との面積比との兼ね合いで、最適寸法の決まることがわかった。

(4) 超音波による気泡の微細化機構としては、振動の減圧期に、ノズル先端部に空隙が生じ、そこにガスが侵入し、加圧期にそれが押し潰される、ということが考えられる。

文 献

- 1) 川上正博, 伊藤公允, 奥山 優, 菊地拓三, 坂瀬俊二: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 661
- 2) 佐伯 毅, 椿原 治, 草野昭彦, 梅沢一誠, 鈴木功夫: 鉄と鋼, **73** (1987), A207
- 3) 半明正之, 石川 勝, 小倉廉嗣, 松村千史, 宮原 忍, 大久保豊: 鉄と鋼, **73** (1987), A215
- 4) 欽取英宏, 大河平和男, 村田輝彰: 鉄と鋼, **73** (1987), S958
- 5) 伊藤公久, ワヤン スラナタ, 徳田昌則: 選鉱製錬研究所彙報, **42** (1986), p. 113
- 6) 稲田爽一, 渡辺哲弥: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 37
- 7) L. N. LIEBERMANN: *Physical Review*, **75** (1949), p. 1415
- 8) 喜多善史, 森田善一郎, 當房博幸: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1127
- 9) 喜多善史, 五島章好, 森田善一郎: 鉄と鋼, **73** (1987), S1030