

充填層における固液間濡れ面積の 測定法の開発と定量化

牛 明愷*・秋山 友宏*²・高橋 礼二郎*²・八木 順一郎*²

Development of Measuring Method and a Fixed Quantity for Wetted Area
between Liquid and Particles in a Packed Bed for Ironmaking

Minghai NIU, Tomohiro AKIYAMA, Reijiro TAKAHASHI and Jun-ichiro YAGI

Synopsis : Evaluation of wetted area between liquid and particles in a packed bed for ironmaking is quite important for an analysis of transport phenomena, however, measurement of wetted area in the metallurgical packed bed process has never been reported in the literature. Therefore, we have studied a novel method for the measurement of the wetted area under the same wettability conditions as an ironmaking process. In this experiment the contact angle between liquid and particles in the packed bed was controlled to be from 103° to 121°, and a sheet of regularly arranged, hemispherical convexity was lined in the inner wall of the packed bed for eliminating wall effect. Liquid with dye was uniformly supplied to the packed bed, then the particles were dried after being reached steady state, to estimate the dyed area on the surface of all the particles. Wetted area was measured at various conditions of contact angle and liquid flow rate, and then a new empirical formula for the wetted area was related to dimensionless groups of Reynolds number, Froud number, Weber number and non dimensional surface tension.

Key words : ironmaking ; packed bed ; measurement ; wetted area ; liquid flow ; contact angle ; wall effect.

1. 緒言

充填層は異相間の流動、伝熱、反応操作を行わせる装置として、工業的に広く使用されている。充填層プロセスの安定操作を維持し操業効率を改善するためには、装置内の移動現象を解明することが重要となる。移動現象の研究の一つとして、充填層内における液流れの挙動についての研究¹⁻³⁾が行われてきた。しかし、一般に高温状態における三相共存充填層内では、流動、伝熱および物質移動などの諸現象が交雑して生じており、液流れ挙動や異相間伝熱の速度および機構などに関する多くの工学的問題が解明されないうまま残されている。これらのうち、流動、伝熱および反応解析のために不可欠である固液間の濡れ面積の評価も一つの重要な課題と認識されている。

固液間の濡れ面積に関する研究は化学工業において古くから行われ、いくつかの実験結果が報告されている。濡れ面積の測定には染料で着色した面積を測定する方法^{4,5)}、充填粒子の全表面積から物質移動が起る場合の容量係数を通常の灌液充填層の場合の容量係数と比較して間接的に濡れ面積を算出する方法^{6,7)}がある。さらに最近、灌液充填層反応器における固体触媒の効果を評価するため、動的トレ

ーサ法による固液間の濡れ効率の実験式^{8,9)}が公表されている。しかし、これらの研究はいずれも使用した液体が水に近く、固液間の接触角が³10°程度の濡れやすい系における灌液充填層を対象としており、Re数3以下、固液間の接触角90°以上の製鉄プロセス³⁾のように、表面張力や粘度などが従来の実験条件と大きく異なる濡れにくい系における濡れ面積はほとんど検討されていない。

本研究では、壁面効果のない充填層¹⁰⁾に溶鉄およびスラグに近い濡れ性に制御した液体を滴下させ、種々の条件下で固液間の濡れ面積を測定し、次元解析により実験データの整理を行った。本研究の目的は高炉をはじめとするコークス充填層型製鉄プロセスの重要なプロセス変数である濡れ面積を高精度に推算できる方法を確立することにあった。

2. 実験

2・1 実験装置

固液間濡れ面積測定用の灌液充填層実験装置をFig. 1に示す。この装置は大別して円筒形の透明アクリル製充填層本体(内径10cm, 高さ40cm)、液体分散器および液体収集器の三つから構成されており、各部はフランジで接続されて

平成8年1月26日受付 平成8年4月12日受理 (Received on Jan. 26, 1996; Accepted on Apr. 12, 1996)

* 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-77)

* 2 東北大学素材工学研究所 (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University)

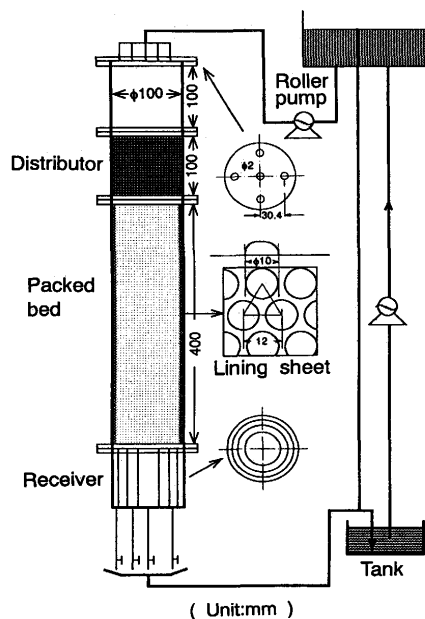


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for measurement of wetted area in a packed bed.

いる。上部の液体分散器には5箇所の給液ノズルを介して液体を供給し、細粒ガラスビーズ(粒径1mm)を充填した分散器(高さ10cm)を通過させることにより均一分散を促進させ、充填層本体に液体を供給した。

充填層本体には直径10mmのアルミナ球またはガラス球をできるだけ密充填となるように軽く振動させながら充填した。また、充填層における液流れの研究には、従来よく金網が底面として使用されている¹¹⁾。しかし、これによる底面の流動に抵抗が端末効果を引き起こし、層内の流れの状況にも影響を及ぼすことが予測される。したがって、本実験では充填層底面において、アルミナ粒子同士を強力接着材で点接触に近い状態で接着し、金網を使用しないことにした。さらに、壁面近傍は粒子形状に合わせて本体の亚克力を削り取り壁面効果も除去した。

2・2 供給液体

充填層に流通させる液体として、赤色染料ローダミンB (Rhodamine B)を0.005mass%含有する塩化カルシウム(CaCl₂)水溶液を使用した。CaCl₂濃度を30~45mass%に変化させることにより固液間の接触角を103°~121°の範囲に制御した。この接触角は、製鉄用コークス充填層における溶鉄・コークス間およびスラグ・コークス間の接触角125°, 105°の値³⁾に対応させて選ばれている。液体の物性値をまとめてTable 1に示す。接触角、表面張力および粘度はそれぞれ撮影法、液滴重量法¹²⁾および回転式粘度計によって測定した値である。

2・3 濡れ面積の測定法

貯水タンクに蓄えられた上記液体はローラーポンプで循環使用した。液流量は3.33~350×10⁻⁷m³/sの範囲で一定と

Table 1. Physical properties of liquids(30 ~ 45 mass%CaCl₂+0.005mass%Rhodamine B) used in the experiments.

Concentration (mass%)	30	35	40	45	Metal	Slag
Contact angle (Degree)	103.3	109.1	116.7	121.0	125	105
Surface tension (N/m)	0.0866	0.0901	0.0931	0.0967	1.1	0.47
Viscosity (Pa·s)	0.0037	0.0060	0.0098	0.0179	0.005	0.3
Density (kg/m ³)	1286	1334	1390	1440	6600	2500

し、常温下で液分散器を介して充填層に供給された。液体の流通に伴う固液間の濡れ面積は粒子表面に付着した染料により赤色に変色した部分に対応する。液の供給終了後に下部から熱風を吹き込み十分に乾燥後充填粒子を取り出し、その赤色部分の面積を測定した。

同様な手法で濡れる系の濡れ面積の測定を行った恩田ら⁵⁾は任意に粒子を選んで個々の粒子に着色した赤色部分を透明方眼紙で直接測定した。しかしながら、この方法は測定に長時間を要し、かつ代表的粒子を選択しなければいけないという欠点を有している。そのため、ここでは赤色染料の付着量に着目し、短時間で、しかも全粒子の濡れ面積を比較的精度よく測定できる以下の方法を開発した。

上述した供給液体と同じ液体に充填粒子と同じ粒子を完全に浸漬する。粒子を取り出し乾燥後、所定量(100cc)の蒸留水により赤色染料を抽出する。このとき、粒子表面に付着した染料は攪拌下の蒸留水に極めてよく溶け、残留染料は確認されなかった。ついて、得られた水溶液の赤色濃度を比色計により評価し検量線を作成した。粒子の個数を1個から20個まで変化させた場合の濡れ面積と透過強度の関係をFig. 2に示す。この測定においては粒子はほぼ球形であり、また、実際に濡れた面積は、全表面積であるから形状係数および粒子重量より算出した。また、この関係は供給液体中のCaCl₂の濃度や粒子との接触時間に依存しないで成立することを確認した(Fig. 3参照)。したがって、充填層の固液間濡れ面積を測定する手順は次の通りである。

- (1) 充填粒子を上部から高さ60mmごとに全量取り出す。
- (2) 付着した赤色染料を容積Vの蒸留水で抽出する。
- (3) 比色計でその水溶液の光の透過強度Iを測定する。
- (4) (1)式の検量線から濡れ面積を評価する。

$$a_w / V = 2790 - 607 \ln(I) \dots\dots\dots (1)$$

ついて、充填した粒子を不完全に濡らした場合について、ここで開発した方法と、透明方眼紙を赤色部分に重ね合わせ境界をトレースして面積を評価する方法を比較した。結果はFig. 4に示すように、両者は±5%の範囲で一致した。トレースする方法は粒子表面の濡れ面積が大きい場合、球面に平面紙を張り付けるためしわが生じ本質的に測定が困

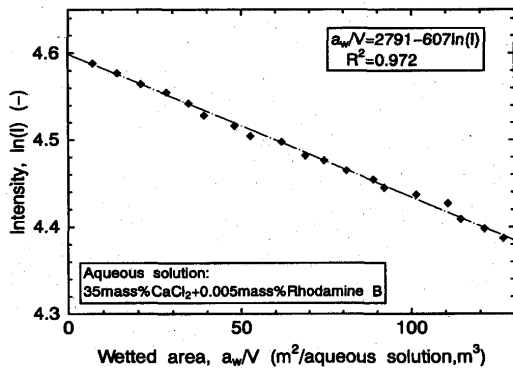


Fig. 2. Relation between wetted area and intensity of colorimeter.

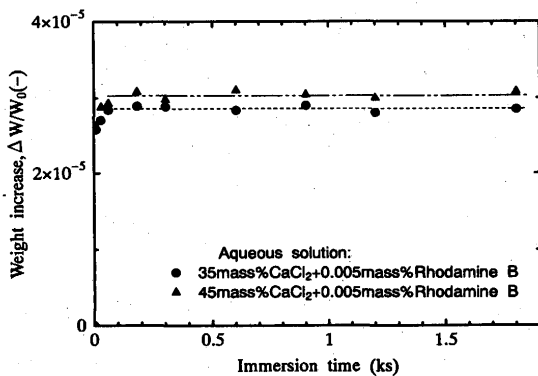


Fig. 3. Weight increase of alumina balls with immersion time.

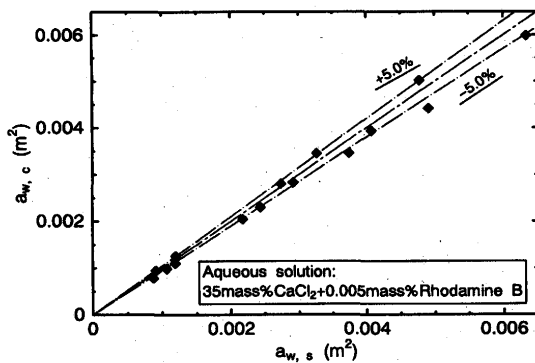


Fig. 4. Comparison between wetted area measured by colorimeter and transparent section paper.

難で誤差を生じる。加えて、個々の粒子を評価するため測定に長時間を要することから、ここではより簡単に、短時間で測定できる比色法による測定方法を採用した。

前述の充填層の濡れ面積は充填層内の液の流動状態が非連続的な場合、過大に評価してしまう可能性があり、連続的な滴下状態にしかこの方法は適用できない。そのため3.3節では、充填層内の液流れの連続状態も検証した。実験では充填層に供給する分散器出口(充填層入口)および充填層

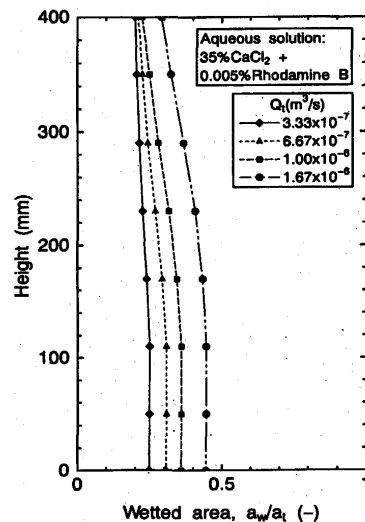


Fig. 5. Longitudinal distribution of wetted area at different rate of liquid flow rate.

出口の液体重量の経時変化を天秤で連続測定した。ついで、単一ノズルを使用しその内径を徐々に変化させることにより、連続的および非連続的に液体を供給し、排出液体重量の経時変化の特性を調べた。得られた結果を液流れの連続と非連続の判定基準とし、充填層内の液流れ挙動を評価した。

3. 結果および考察

3.1 濡れ特性

供給液の流速を変えた場合の軸方向の濡れ面積をFig. 5に示す。いずれの場合も、充填層の上部でわずかに濡れ面積は減少したが、約250mm以下ではほぼ一定の値を示した。これは分散器から供給された灌液がある距離流下してはじめて、液流量、表面張力、充填粒子の形状および層内の流速分布などによって決まる特有の濡れ状態になることを示している。この端末効果は他の研究者が行った液流れ実験の場合にも観察されている¹³⁾。したがって、本研究では、定常状態に到達した15分以降に、軸方向分布のない20~100mmの位置での濡れ面積の測定データを採取した。

35%のCaCl₂水溶液を用いて、供給流量が濡れ面積に及ぼす影響を検討した結果をFig. 6に示す。液体の供給量の増加とともに濡れ面積は増大する傾向があった。濡れ面積の流量に対する依存性は低流量条件ほど大きかった。これは低Re数条件下では、充填層内の液体の流路が少なく、Re数が高くなるにつれて流路が増加するためと推察される。

接触角はTable 1に示すような値がスラグ、銑鉄とコークス間³⁾で報告されているが、この値は研究者によって多少異なっている。そのため、固液間の接触角が濡れ面積に及ぼす影響を調査した。結果をFig. 7に示す。CaCl₂濃度を増大させた水溶液を用い、接触角を増大させた場合濡れ面積は

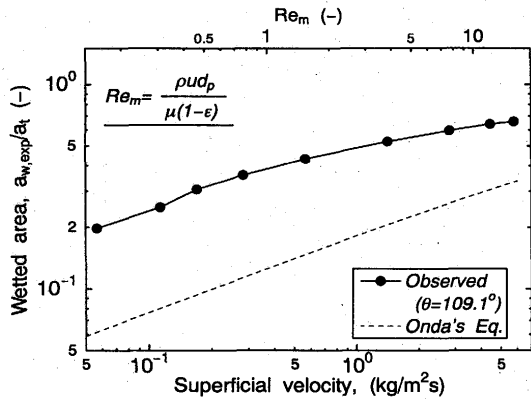


Fig. 6. Experimental results of wetted area against flow rate.

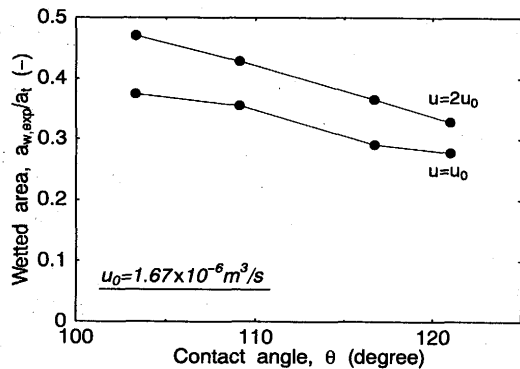


Fig. 7. Effect of the contact angle on wetted area in a packed bed.

著しく減少した。流速を $1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ および $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ とした場合、接触角が濡れ面積の低減に及ぼす影響はほぼ同じで、 1° あたり1.25%の低減であった。これは灌液充填層において固液間の接触角が増大すると、液体は充填粒子の表面で拡がりにくくなることに起因している。また、この結果は接触角と製鉄原料組成の関係の定量化が重要であることを示唆した。すなわち、製鉄原料の熔融特性として接触角の面から濡れやすいものを選択できるのであれば、コークスと原料間の伝熱、反応が大幅に促進される効果が期待できることなどである。

Fig. 8は本実験で使用した固液系に対して、他の研究者らの結果に基づき推算した濡れ面積を著者らの結果と比較したものである。図中の2点鎖線は濡れ性のよい充填層、すなわち、固液間の接触角が 90° 以下の条件下において、広く用いられている次の恩田ら⁵⁾の推算式から得られたものである。

$$\frac{a_w}{a_t} = 1 - \exp[-1.45 Re^{0.1} Fr^{-0.05} We^{0.2} (1 + \cos\theta)^{0.75}] \dots (2)$$

この式の適用範囲はRe数が0.4以上の領域であるが³⁾、本実験における低Re数領域に外挿すると、本実験値の約1/3倍の

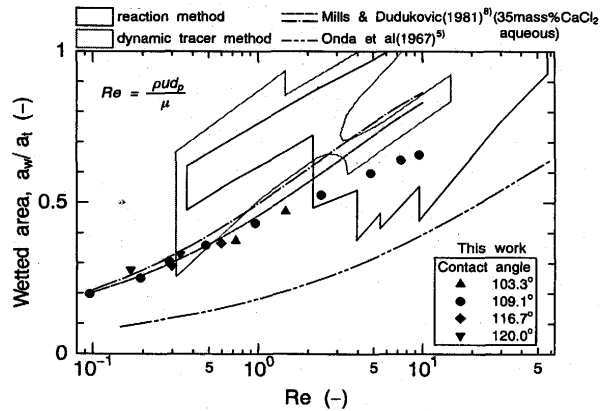


Fig. 8. Wetted area against Reynolds number together with the reported data.

値となっている。また、濡れ性の良い系(水を使用)において半球シートの内張りのない状態での測定結果は恩田らの式とよく一致した。他方、濡れ性の悪い系(35%の CaCl_2 水溶液を使用)においては約2倍の値となり、これは内張りを施したときの値の2/3倍であった。この理由として恩田らの測定では、

- (1)接触角が 90° 以下、高Re数領域で測定されたこと、
- (2)層径と粒子径の比が小さい(1.9~19)ため壁面効果の影響があり、液が壁面の近傍に偏流した可能性があることが挙げられる。

液体の密度が1より小さく、層径(13.5mm)と粒径(0.719mm)の比が大きい条件において、触媒の効果を評価したMillsら⁸⁾の実験結果と本実験結果の傾向がかなり似ていることは注目に値する。ただし、本研究のRe数の範囲は製鉄プロセスに対応させた範囲になっている点が彼らと異なっている。

3・2 濡れ面積の実験式

濡れ面積に影響を及ぼす因子を $\rho, u, d_p, \phi, \epsilon, \mu, \sigma, \theta$ と仮定して次元解析を行うと、(3)式で示される Re_m, We_m, Fr_m, N_c の4つの無次元数が得られる。これらの無次元数は(4)式により濡れ面積に関係づけることができる。

$$Re_m = \frac{\rho u d_p \phi}{\mu (1 - \epsilon)}, \quad We_m = \frac{\rho u^2 d_p \phi}{\sigma (1 - \epsilon)^2},$$

$$Fr_m = \frac{u^2}{d_p \phi g (1 - \epsilon)^2}, \quad N_c = 1 + \cos\theta \dots (3)$$

$$\frac{a_w}{a_t} = A Re_m^B We_m^C Fr_m^D N_c^E \dots (4)$$

ここで、全ての実験データから最小二乗法により、(4)式中の係数を求めると、(5)式が得られた。

$$\frac{a_w}{a_t} = 0.400 Re_m^{0.218} We_m^{0.0428} Fr_m^{-0.0238} N_c^{-0.0235} \dots (5)$$

実験式の妥当性を評価するために、一連の実験結果を(5)式による推算値と比較してプロットし、Fig. 9に示す。全てのデータは $\pm 10\%$ の誤差範囲内にあることが認められた。

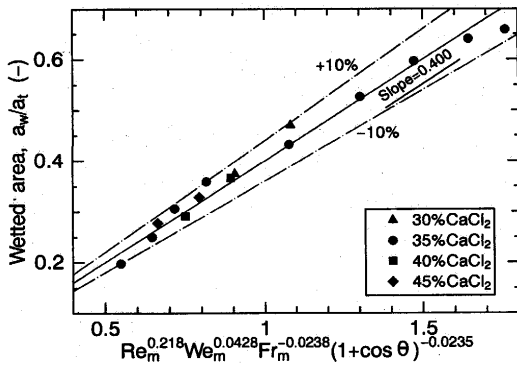


Fig. 9. Relationship between wetted area and non dimension numbers.

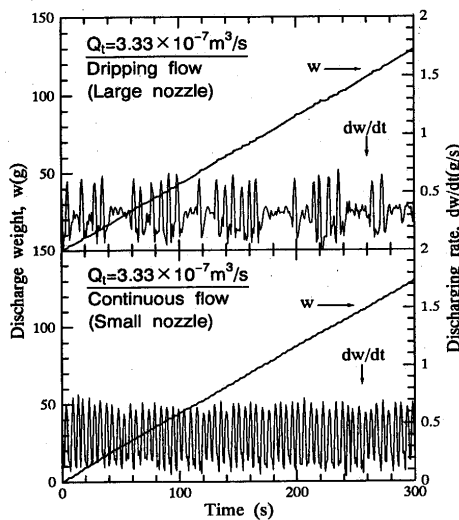


Fig. 10. Changes of discharging rate from a single nozzle with time under the condition of $3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

3・3 液流れの連続性

3・3・1 単一ノズル

Fig.10はノズルの内径を変化させることにより、単一のノズルから連続的および非連続的に供給した液体重量の経時変化とその速度を示す。図から分かるように、重量増加速度は一定ではなく、“揺らぎ”を持った応答特性を示している。しかしながら、連続的供給の場合には、液の供給時間に対して、dw/dtの振幅が一定の変化幅で推移した。一方、非連続的供給の場合には、速度の振幅が一定ではなく、変動する非連続性が観察された。これを流れの連続と非連続の判定基準とした。

3・3・2 充填層

Fig.11は流速 $2.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ($Re_m = 0.11$ に相当)の場合の充填層入口および出口における液体の重量増加およびその速度を示す。充填層の入口では先に示したノズルからの非連続の重量変化速度とほぼ同じ形となっている。液が充填層を通過することにより、その振幅は拡大した。前述の

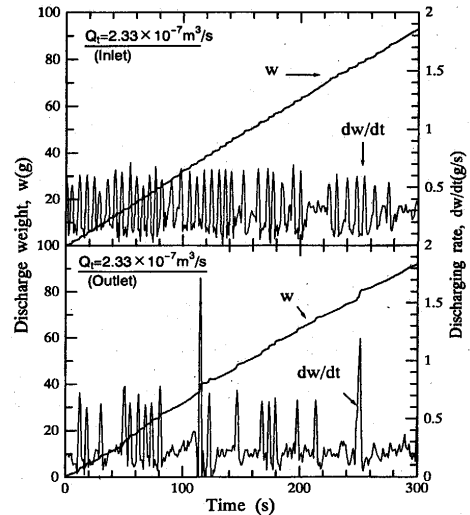


Fig. 11. Changes of discharging rate from packed bed with time under the condition of $2.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

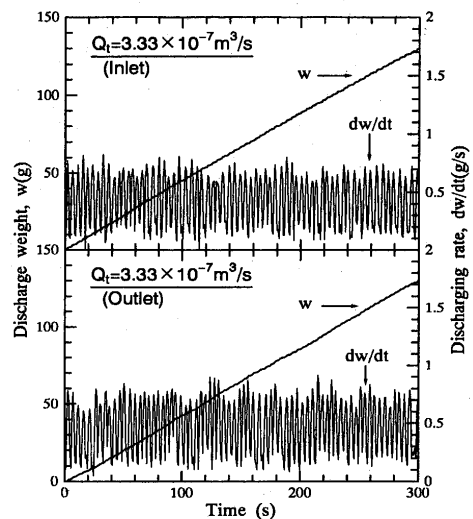


Fig. 12. Changes of discharging rate from packed bed with time under the condition of $3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

判定基準により、この条件下では非連続の流れであると判断できた。

供給液の流量を増加させると、液流れは連続の流れに変化すると予想される。Fig.12は $3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ の場合の測定結果を示す。この条件下では入口および出口で重量変化速度の振幅がほぼ一定となり、層内の液体が連続流れに変化したと判断できた。さらに、供給液の流量を $5.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ に増加させた場合は、重量変化速度の振幅は徐々に小さくなり、液が充填層を通過することによって、重量変化速度がさらに縮小される結果が見られた。充填層の底から液の排出状況を観察すると排出する液体は隣接する3粒子間の空隙から直接落下していた。また、流量一定の条件下では流路の数は変化せず、流量と流路の関係はほぼ比例関係に

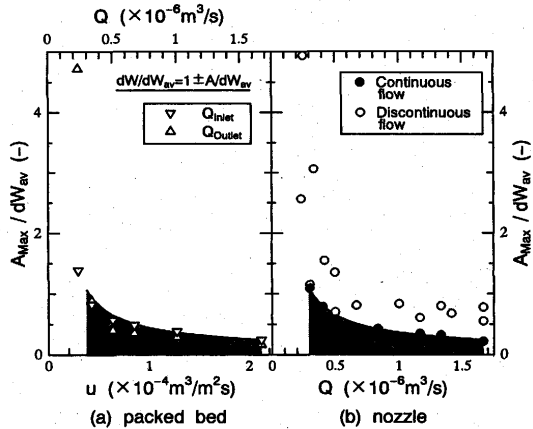


Fig. 13. Dimensionless amplitude of discharging rate against flow rate for estimation of continuous flow region.

あった。

3.3.3 液流れ連続性の判定

Fig.13に上述した充填層および単一ノズルの実験結果をまとめて示す。縦軸 A_{Max}/dW_{av} は速度の振幅を無次元数で表示している。右図において○および●はそれぞれ目視により確認した非連続性と連続性流れであるので、●で示される線の下部の灰色領域は液体の連続流れ領域である。この連続流れ判定領域を充填層の場合に適用し左図に記した。液の供給量が $3.33 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ 以上の条件で、入口および出口のすべての結果は連続流れの領域にあると見なすことができた。また、この連続流れ領域の最小流速は Re_m 数0.157に対応し、前述した銑鉄の3.1より小さくスラグの0.021より大きい値であった。これは銑鉄は連続流れ、スラグは非連続流れとなっている可能性を示唆した。

4. 結言

壁面効果を低減した充填層を用いて、濡れにくい系における固液間の濡れ面積の測定方法を開発した。それにより濡れ面積を直接測定し、接触角および流量が濡れ面積に及ぼす影響を明らかにした。また、液流れの連続性を実験的に検証した。

(1) 粒子の表面に付着していた染料を抽出し、(1)式の検量線により固液間の濡れ面積を評価する方法を開発した。

(2) 重量の連続測定法により充填層内液流れの連続性を評価することができた。この結果より連続流体と仮定した濡れ面積の測定値は妥当であると判断できた。

(3) 供給液流量の増加および固液間の接触角の減少とともに固液間の濡れ面積は増大した。

(4) 製鉄プロセスにおける固液間の濡れ面積を評価できる推算式(5)式を実験的に導出した。

今後この式は製鉄プロセスのみならず、非濡れ性を取り扱う高温プロセスの濡れ面積を評価し、多相充填層移動現象解析に役立てることができると期待される。具体的には高炉下部やコークス充填層型高周波炉の解析に適用される予定である。

最後に、本研究は科学研究費(試験研究B, 07555536)により遂行された。記して謝意を表す。

記号

a_t	: 充填物の全表面積 [$\text{m}^2/\text{m}^3(\text{bed})$]
a_w	: 充填物の濡れ面積 [$\text{m}^2/\text{m}^3(\text{bed})$]
$a_{w,c}, a_{w,s}$: 比色法およびトレース法で測定した濡れ面積 [m^2]
A, A_{Max}	: 重量変化の振幅値および最大振幅値 [g/s]
d_p	: 粒子直径 [m]
$\Delta W, W_0$: 重量変化量, 初期重量 [kg]
dW, dW_{av}	: 供給または排出速度およびその平均値 [g/s]
I	: 光の透過強度 [-]
Q	: 流量 [m^3/s]
u	: 速度 [m/s]
V	: 蒸留水の容積 [m^3]
ϵ	: 空間率 [-]
θ	: 接触角 [Degree]
μ	: 粘度 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]
ρ	: 密度 [kg/m^3]
σ	: 表面張力 [N/m]
ϕ	: 粒子の形状係数 [-]
Fr	: フールド数 ($u^2/d_p \phi g$) [-]
N_c	: 無次元界面張力 ($1 + \cos \theta$) [-]
Re	: レイノルズ数 ($\rho u d_p \phi / \mu$) [-]
We	: ウェーバー数 ($\rho u^2 d_p \phi / \sigma$) [-]

文 献

- 1) 杉山 喬, 中川朝之, 芝池秀治, 小田 豊: 鉄と鋼, **73** (1987), 2044.
- 2) 大野陽太郎, M.Schneider: 鉄と鋼, **74** (1988), 1923.
- 3) Y.Eto, K.Takeda, S.Miyagawa, S.Taguchi and H.Itaya: ISIJ Int., **33** (1993), 681.
- 4) F.Mayo, T.G.Hunter and A.W.Nash: J.Soc. Chem. Ind., **54** (1935), 375T.
- 5) 恩田格三郎, 竹内 寛, 小山恭章: 化学工学, **31** (1967), 126.
- 6) A.S.Jhaveri and M.M.Shrama: Chem. Eng.Sci., **22** (1967), 1; **23** (1968), 669.
- 7) P.V.Danckwerts and A.J.Gillham: Trans.Inst. Chem. Engrs., **44** (1966), 42T.
- 8) P.Mills and M.Dudukovic: AIChE. J., **27** (1981), 893.
- 9) A.Burghardt, A.Kolodziej and M.Jaroszynski: Chem. Eng. Process., **28** (1990), 35.
- 10) M.Niu, T.Akiyama, R.Takahashi and J.Yagi: AIChE. J., **42** (1996), 1181.
- 11) J.Lavec, A.E.Saez and R.G.Carbonell: AIChE. J., **32** (1986), 369.
- 12) 気泡・液滴工学, 化学工学協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1972), 29.
- 13) 疋田晴夫, 片岡 健: 化学工学, **20** (1956), 582.