

Fe³⁺イオン-鉄粒子系における充填層内物質移動に及ぼす脈動流れの効果

碓井 建夫*・川端 弘俊*²・松原 茂雄*³
深作 博史*⁴・水谷 健*⁵・森田善一郎*

Effect of Pulsating Flow on Mass Transfer in Packed Bed under Fe³⁺-iron Particle System

Tateo USUI, Hirotoishi KAWABATA, Shigeo MATSUBARA,
Hiroshi FUKASAKU, Takeshi MIZUTANI and Zen-ichiro MORITA

Synopsis:

Effect of pulsating flow on mass transfer in packed bed is studied by taking Fe³⁺-iron particle system as an example of liquid-solid system, because of the industrial importance of iron plating. Spherical and cubic particles are used as packing materials having very different shapes. Pulsation is generated by a rotary cock or a piston.

Mass transfer coefficient k_L for cubes under steady flow is larger than that for spheres. Comparison of k_L under steady and pulsating flow without reverse flow (rotary cock) shows no effect of pulsating flow on mass transfer for both spheres and cubes. Comparison of k_L under steady and pulsating flow with reverse flow (piston) reveals, however, excellent effect; mass transfer for spheres is accelerated under quasi-steady state and that for cubes is promoted much more than in quasi-steady state, where mass transfer is assumed to proceed depending on the absolute value of velocity.

Velocity fluctuations just after the bed are measured by a hot film probe and the difference between the flow fields for spheres and cubes is discussed in connection with the difference of the mass transfer under steady and pulsating flow.

Key words: mass transfer; liquid-solid reaction; pulsating flow; steady flow; packed bed; sphere; cube; iron plating.

1. 緒 言

めっき液の処理, 例えば鉄めっき液の Fe³⁺イオン還元促進に関しては, 液温や流速を上げたり鉄粒子径を小さくして反応表面積を増加させることにより還元速度を上げることが試みられている。本研究では, 流れに脈動を付加することによる反応の促進効果を検討する。

従来, 固-気系および固-液系反応で特に物質移動が律速する場合には, 流れに脈動を与えて固体と接触・通過させると流体-固体間の物質移動が促進され, 定常流れに比べて総括反応速度が向上することが近江ら¹⁾や北浦

ら²⁾の報告により知られている。しかしながら, 単一粒子を用いた研究^{1)3)~8)}や管内壁からの物質移動に関する研究⁹⁾¹⁰⁾が大半で, 実用上重要である充填層に関する報告²⁾¹¹⁾¹²⁾は少なく, 多くの研究²⁾¹¹⁾¹²⁾は不活性球法で実験している点にも留意する必要がある。また, 特にめっき液の処理等で重要となる固-液系の充填層に関する報告はほとんどない。さらに, 実験に用いられている粒子は主に球や円柱であり, 丸い形状以外の粒子を使用した例も少ない。

本研究ではこれらの点に着目し, 固-液系充填層内反応の例として工業的にも重要である鉄めっき液, すなわ

平成2年4月本会講演大会にて発表 平成2年11月9日受付 (Received Nov. 9, 1990)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

*² 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*³ 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)

*⁴ 大阪大学工学部 (現:(株)豊田自動織機製作所) (Faculty of Engineering, Osaka University, Now Toyoda Automatic Loom Works, Ltd.)

*⁵ 大阪大学工学部 (現:(株)中山製鋼所) (Faculty of Engineering, Osaka University, Now Nakayama Steel Works, Ltd.)

ち Fe^{3+} イオン-鉄粒子系を取り上げ¹³⁾¹⁴⁾, また形状が極端に異なる粒子として, 球と立方体について粒子充填層における定常流れおよび脈動流れの物質移動係数を測定し, 粒子形状の違いによる物質移動の評価ならびに脈動流れを付加したことによる反応促進効果を検討した。

2. 物質移動速度の解析

金属鉄を用いた Fe^{3+} イオンの還元処理では, Fe^{3+} イオンの Fe^{2+} イオンへの還元反応は非常に速く起こり, Fe^{3+} イオンの鉄粒子表面への拡散が律速となるものと考えられる¹³⁾. ここで, 充填層内脈動流れの還元特性に関する適当な解析例がないため, 定常流れと脈動流れの両方に使うことができる簡易モデルを作成する. Fig. 1 において鉄粒子充填層の物質収支は次式のように表せる.

$$C_{b,in} \cdot Q = -N' + C_{b,out} \cdot Q \quad (1)$$

ここで

$C_{b,in}$: 充填層入口での液の Fe^{3+} イオン濃度 (kg/m^3)

$C_{b,out}$: 充填層出口での液の Fe^{3+} イオン濃度 (kg/m^3)

N' : 単位時間当たりの充填層内の Fe^{3+} イオンの変化量 (kg/s) (ただし, $N' < 0$)

Q : 実験液の流量 (m^3/s)

一方, 物質移動に関して, $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の反応が拡散律速であるから次式のように表せる.

$$N' = A \cdot N_A = -A \cdot k_L \cdot (C_b - C_0) \quad (2)$$

ただし

A : 充填層内鉄粒子の全表面積 (m^2)

C_b : 液本体の Fe^{3+} イオン濃度 (kg/m^3)

C_0 : 鉄粒子表面の Fe^{3+} イオン濃度 (kg/m^3)

k_L : 物質移動係数 (m/s)

N_A : 固-液界面での単位面積, 単位時間あたりの Fe^{3+} イオンの移動量 ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)

本実験で使用した Fe^{3+} イオン濃度域および充填層長さでは, 充填層出入口での Fe^{3+} イオン濃度差 ($C_{b,in} - C_{b,out}$) は比較的小さいので, 充填層内の濃度分布, すなわち充填層入口から出口への濃度勾配が近似的に直線であると仮定できる. このことは実験的に確認した (Fig. 3 参照). したがって,

$$C_b = (C_{b,in} + C_{b,out})/2 \quad (3)$$

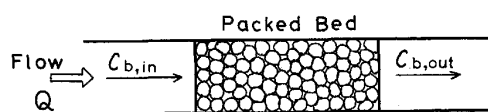


Fig. 1. Mass balance model in a bed packed with iron particles.

と近似できる. また鉄粒子と Fe^{3+} イオンの反応が非常に速いので $C_0 = 0$ と仮定すると, (2)式は次のようになる.

$$N' = -A \cdot k_L \cdot (C_{b,in} + C_{b,out})/2 \quad (4)$$

よって(1), (4)式より

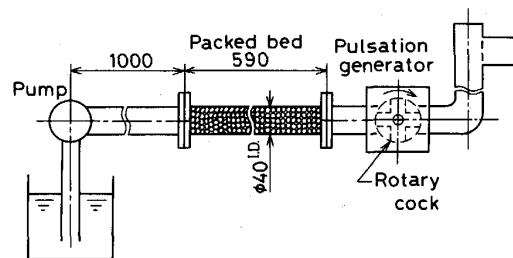
$$Q(C_{b,in} - C_{b,out}) = A \cdot k_L \cdot (C_{b,in} + C_{b,out})/2 \quad (5)$$

となる. そこで物質移動係数 k_L は A , $C_{b,in}$, $C_{b,out}$, Q を実測して(5)式より算出した.

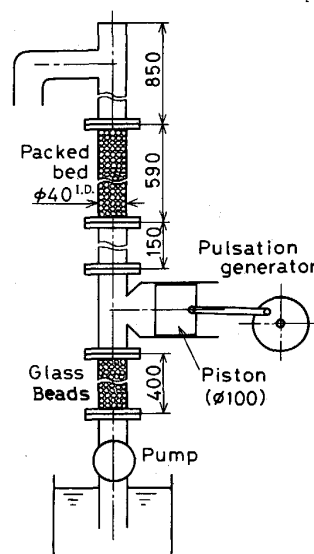
3. 実 験

3.1 実験装置

本実験で用いた水平充填層型と垂直充填層型の2種類の実験装置をそれぞれ Fig. 2(a), (b) に示す. 実験液に直接触れる部分は塩化ビニルおよびアクリル製で, 金属の場合はテフロン被覆してある. テストセクションはともに内径 40 mm, 長さ 590 mm のアクリルパイプを用いた. 実験液はポンプで鉄粒子充填層へと送る. 流量



(a) Horizontal packed bed type (Rotary cock type)



(b) Vertical packed bed type (Piston type)

Fig. 2. Schematic layout of the experimental apparatuses; dimensions in mm.

はポンプの出力を調整することにより変化させた。また、実験液の温度依存性をなくすために 293 K 一定にして実験を行った。

Fig. 2(a) は水平充填層型の装置で、脈動発生部は一種のロータリーコックで逆流が発生しない高周波数低振幅型である。脈動の周波数はモーターの回転数を変えることにより変化させた。

Fig. 2(b) は垂直充填層型で、ピストン (φ100 mm) によって逆流も発生させられる高振幅低周波数型の装置である。テストセクション前方には整流のためガラスビーズを詰めておいた。脈動の周波数はモーターの回転数を変えることにより変化させ、振幅については、ピストンクランクの回転軸をずらすことにより変化させた。

空塔速度 u_m (定常流れ) および時間平均空塔速度 $u_{m,ta}$ (脈動流れ) は出口流量を測定することにより求めた。

逆流のない場合の脈動の速度振幅に関しては、熱膜流速計を用いて水モデルで測定した。逆流のある場合の脈動の流体振幅は、実験液の液面の上下差を実測した。Fe³⁺ と Fe²⁺ の濃度比は、ORP (酸化還元電位) を測定し、松原ら¹⁴⁾ によって実験的に求められた Fe³⁺/Fe²⁺ と ORP との関係を用いて求めた。

3.2 実験液と鉄粒子

還元実験に用いる電解液は、塩化第一鉄 (FeCl₂) 水溶液中の Fe²⁺ イオンを電解酸化させることによって作製した。実験液の濃度および pH は、全 Fe イオン濃度が 217~230 kg/m³、Fe³⁺/Fe²⁺ 濃度比が 0.05 から 0.2、pH が 0.3~1.0 である。

鉄粒子は球と立方体の 2 種類を使用した。球粒子は、直径 $d_p = 4.83$ mm のベアリング球を使用した。立方体粒子は低炭素の圧延鋼板を切断加工したものを使用し、その体積は 48.2 mm³、一辺は約 3.6 mm であり、これを球体積相当直径で表すと $d_p^* = 4.5$ mm となる。またそれぞれの化学成分は、球粒子の場合、Fe が 99.0 wt% 以上でその他の主な成分は C:0.65 wt%, Mn:0.25 wt% である。立方体粒子の場合、Fe が 99.6 wt% でその他の主な成分は C:0.03 wt%, Mn:0.27 wt% である。立方体粒子の充填率は 63% で、球粒子の充填率は 61% である。ただし、鉄粒子の充填方法としては、空気中で充填層に強い振動を与えながら徐々に詰めた。

4. 実験結果と考察

4.1 充填層内の Fe³⁺ 濃度分布

本実験の定常流れおよび脈動流れに供した粒子の充填

長さは 590 mm である。したがって、立方体粒子をこれよりも長い 750 mm 充填し、入口から 150 mm 間隔の位置で定常流れ下の Fe³⁺ 濃度分布を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。空塔速度の変化に関係なく、ほぼ充填層内の Fe³⁺ 濃度勾配は一定である。

4.2 定常流れの物質移動係数

4.2.1 水平充填層の場合

充填層が水平の場合 (レイノルズ数; $Re = u_m \cdot d / \nu = 35 \sim 100$) の球粒子および立方体粒子の定常流れの物質移動係数 k_L と空塔速度 u_m の関係を Fig. 4 に示す。図中の実線および破線は最小自乗法による近似曲線で本実験範囲では次式のようになる。

$$\text{球: } k_L = (0.0132 + 1.42 u_m^{0.5}) \times 10^{-5} (\text{m/s})$$

.....(6)

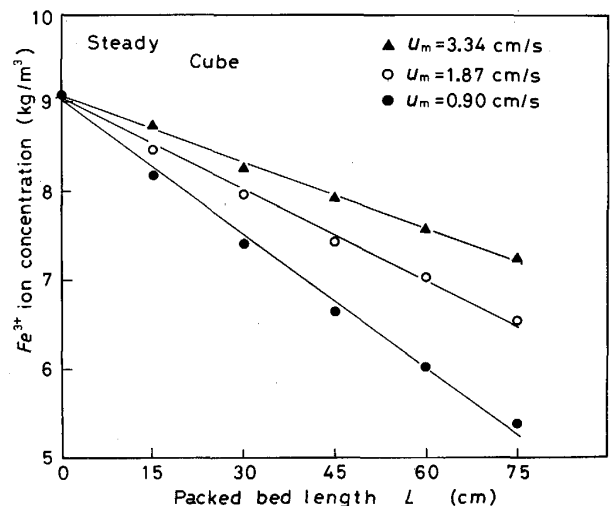


Fig. 3. Variation of Fe³⁺ ion concentration with packed bed length.

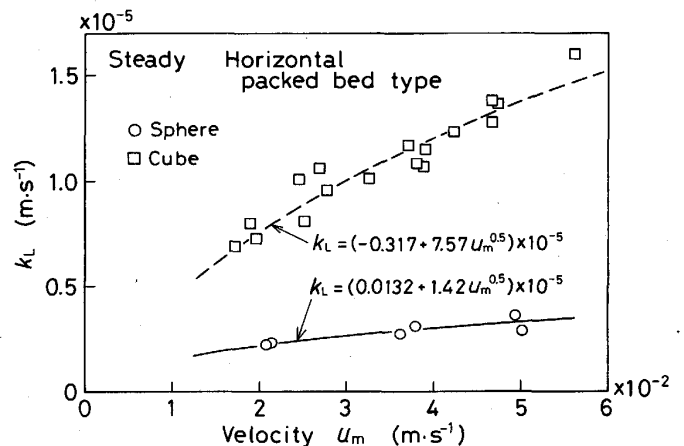


Fig. 4. Variation of mass transfer coefficient k_L with superficial liquid velocity based on empty column u_m in steady flow (horizontal packed bed).

$$\text{立方体: } k_L = (-0.317 + 7.57 u_m^{0.5}) \times 10^{-5} (\text{m/s}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

両粒子とも流速の増加とともに物質移動は促進される。また、立方体粒子の物質移動係数は球粒子のそれよりも大きな値になっている。

4.2.2 垂直充填層の場合

充填層が垂直の場合 ($Re = u_m \cdot d/\nu = 15 \sim 100$) の球粒子および立方体粒子の定常流れの結果を Fig. 5 に示す。実線および破線は最小自乗法による近似曲線であり本実験範囲では次式で表される。

$$\text{球: } k_L = (0.142 + 3.63 u_m^{0.5}) \times 10^{-5} (\text{m/s}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\text{立方体: } k_L = (0.158 + 5.87 u_m^{0.5}) \times 10^{-5} (\text{m/s}) \quad \dots\dots\dots (9)$$

やはりこの場合も立方体粒子の場合の物質移動係数は球粒子の場合に比べて大きくなっている。これは、粒子形状の違いにより充填形態に差ができ、充填層内の流動状態が異なることによるものと考えられる。このことについての詳細は 4.5 節の粒子の形状の違いによる比較で述べる。

4.2.3 水平および垂直充填方式による物質移動係数の違い

Fig. 4 と Fig. 5 から明らかなように、球粒子については水平充填と垂直充填方式において物質移動係数に大きな差が見られるが、立方体粒子の場合には球粒子の場合に比べて比較的差が小さい。これは球粒子と立方体粒子充填層内の流動状態ならびに充填形態の違いに起因していると考えられる。すなわち球粒子の充填形態は比較的整然としており、これを水平にすることにより、上部の管壁近傍に多少のすきまが生じると考えられる。それ

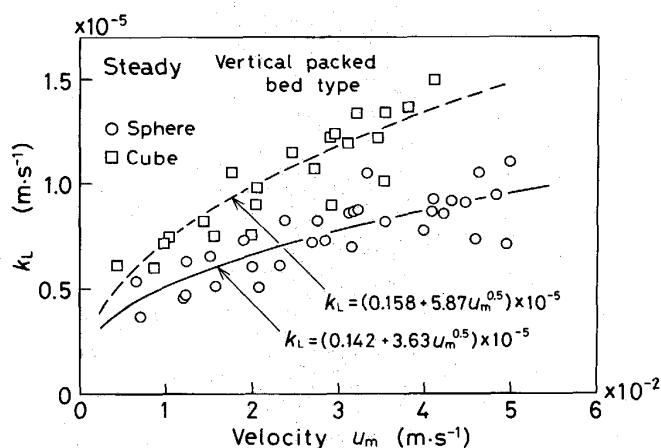


Fig. 5. Variation of mass transfer coefficient k_L with superficial liquid velocity based on empty column u_m in steady flow (vertical packed bed).

に加えて充填形態が整然となっているので、立方体粒子充填層に比べて、流れの曲折現象（チャネリング現象）が少ないと考えられる。このことは、次節で述べる流れの変動測定の結果から支持される。したがって、十分に流体の混合攪拌がなされにくく、この管壁のすきまの部分を流体が通りやすくなると考えられる。このような理由により、球粒子水平充填層の物質移動係数がかなり小さくなったと考えられる。

したがって、定常流れの物質移動係数は垂直充填方式の値、(8)、(9)式を採用するのが妥当であると考えられる。

4.3 充填層の定常流れの変動測定

充填層内の流動状態を推察するために、球および立方

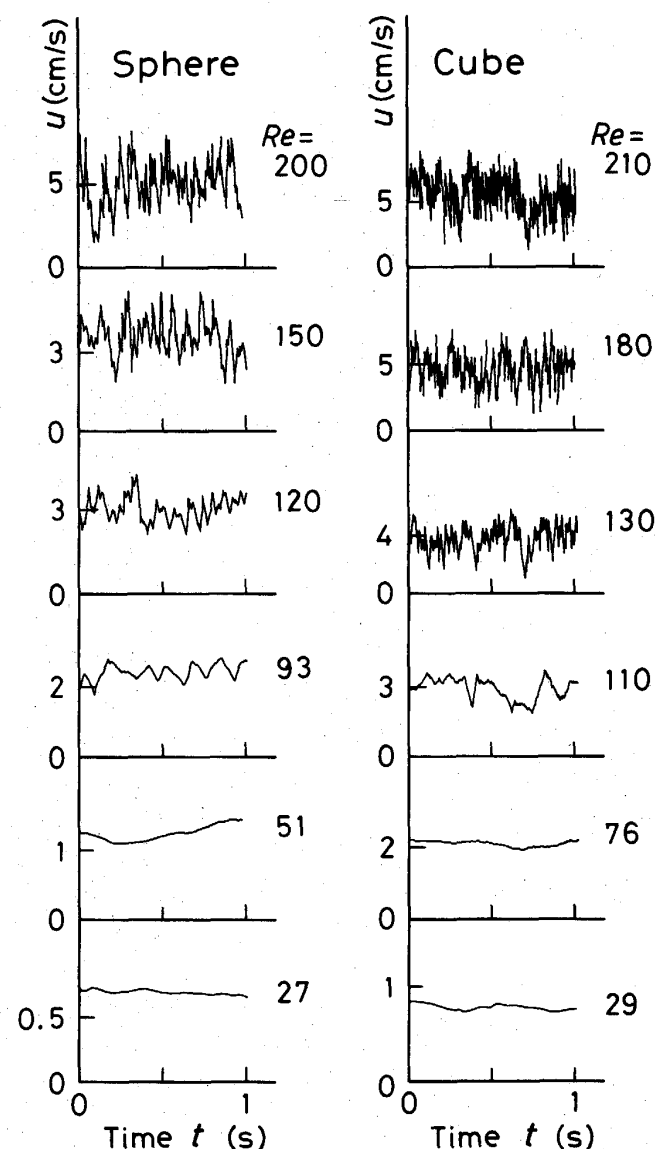


Fig. 6. Velocity fluctuation behind the packed bed in the case of water model.

体粒子充填層直後の流れを熱膜流速計を用いて水モデルで測定した。流動測定実験は約 0.6 kg の鉄粒子を充填し（充填長さ約 100 mm）、その直後約 2 mm の管中央付近に熱膜プローブを設置し、定常流れについて流れの測定を流速を種々変えて行った。その結果を Fig. 6 に示す。なお、それぞれの速度波形の重なりを防ぐためにゼロ点をずらせてある。また本実験で用いた熱膜プローブは流れの方向が感知できない。図より、レイノルズ数 ($u_m \cdot d/\nu$) の増加とともに流れの変動が激しくなっていくことがわかる。この変動のスケールは、平均速度と同程度のオーダーにもなっているため、粒子の後流 (Wake) によるものではなく、流れの曲折現象によるものと考えられる。

周知のように、充填層は流れを整流する目的にもよく用いられており、本測定においても、熱膜プローブを充填層から約 20 mm 離れた管中央部の位置に挿入した場合、流れの変動はほとんど感知されなかった。そこから徐々に充填層に近づけていくと約 10 mm の位置から変動が検出され始め 2~3 mm で激しい変動が感知された。RANZ¹⁵⁾ は、充填層内の軸方向速度は空塔速度の約 10 倍であると考えている。このことと上述の測定結果から、充填層内ではもっと激しい流れの曲折現象が生じており、粒子のすきまをぬって流れる流体の速度 u は瞬間的に空塔速度の数倍から数十倍にも達すると考えられ、充填層内の流体の混合攪拌が活発になされているものと推察される。ここでは、粒子の後流による乱れは計測できなかった。しかしながら、単一球の場合後流の発生するレイノルズ数は、 $Re = u \cdot d/\nu \approx 200$ のオーダーであり、また立方体粒子の場合、角張っていることから、後流が発生するレイノルズ数はさらに小さくなると考えられる。充填層内では上述したように激しい曲折現象が生じており、充填層内の流速 u も非常に速くなっているため、充填層内でのレイノルズ数 ($u \cdot d/\nu$) は非常に大きくなり、後流による乱れも発生していると考えられる。

4.4 脈動流れの物質移動係数

4.4.1 逆流がない場合 ($a\omega/u_{m,ta} < 1$)

Fig. 2(a)の装置を用いた逆流のない場合の実験条件は周波数が $f = 12 \sim 20$ Hz、速度振幅比が $a\omega/u_{m,ta} = 0.15 \sim 0.27$ 、流体振幅は管内の流れがピストンフローであるとした場合、 $a\omega$ から計算すると $a = 0.04 \sim 0.14$ mm である。ここで脈動流れの空塔速度 $u_{m,pl}$ が時間平均空塔速度 $u_{m,ta}$ のまわりに振幅 $a\omega$ で正弦的に変動する時 ((12)式参照)、 $a\omega/u_{m,ta}$ を速度振幅比と呼び、この値が 1 より大きい場合、逆流が発生することになる。

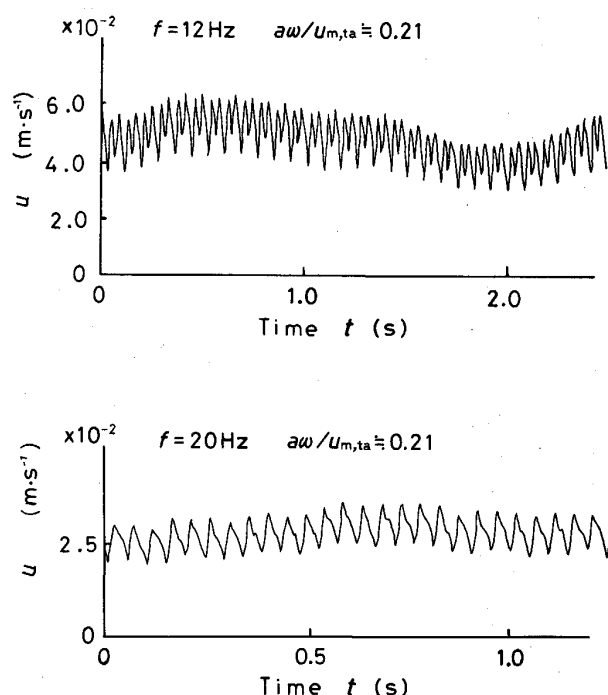


Fig. 7. Velocity waveform in pulsating flow without reverse flow in the case of water model.

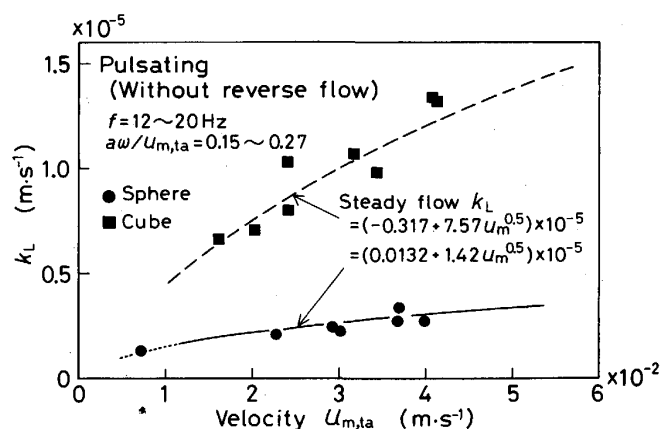


Fig. 8. Comparison between k_L in pulsating flow without reverse flow and k_L in steady flow (horizontal packed bed).

脈動の速度振幅比は熱膜流速計を用いて充填層前後の位置で水モデルにより測定した。その速度波形の例を Fig. 7 に示す。本実験条件では脈動の速度振幅比が 0.15~0.27% と比較的小さく逆流は起こっていない。また脈動流れの物質移動実験を行うに際して、その実験前後において、同じ濃度の実験液で定常流れの物質移動実験も行っており両者を比較している。

横軸に時間平均空塔速度 $u_{m,ta}$ 、縦軸に物質移動係数 k_L を取って整理した実験結果を Fig. 8 に示す。また定常流れで得られた近似曲線も合わせて載せてある。この

図より、球粒子・立方体粒子ともに定常流れおよび脈動流れの結果にほとんど差はなく、逆流のない本実験範囲内では脈動の効果はほとんどない。

従来、流体中に単一球をおいたとき、脈動の周波数を大きくすると逆流がない場合でも後流の渦・二次流れの発生などにより定常に比べて速度勾配が大きくなる（すなわち境界層が薄くなる）などの効果により、物質移動が促進されることが近江ら¹⁾⁸⁾や北浦ら²⁾の報告によって解明されている。

また、GIBERT & ANGELINO⁷⁾の報告によると、逆流のないときの単一粒子における脈動効果指数 V は、

$$V = (4af/u_{m,ta}) \cdot [d/(2a)]^{0.45} \dots\dots\dots (10)$$

で表され、 $V \geq 0.06$ のとき脈動の効果があるとしている。そこで逆流のない場合の本実験条件を当てはめてみると、 $V > 0.1$ となり、脈動の効果が表れるのに十分であることになる。

しかしながら、Fig. 8 より、球粒子、立方体粒子のいずれの場合も脈動と定常の結果に有意な差は見られない。この理由は、充填層の場合、本実験のように管内径 ϕD と空塔速度 u_m に基づくレイノルズ数 ($u_m \cdot D/\nu$) が 2000 以下で主流に乱れない定常流れの場合でも、単一粒子の場合とは異なり、前述したように充填層内では流れの曲折現象および粒子背後の後流等による乱れの影響により流体の混合攪拌が非常に激しく、粒子表面の液体更新すなわち物質移動が活発に行われている。したがって充填層の場合、単一球のように脈動による二次流れ・後流の渦などによる反応促進効果がもはや現れないと考えられ、充填層に本実験条件のような脈動を付加してもほとんどその効果が得られなかったと考えられる。ただし逆流がない場合でも前述した変動の測定結果より、脈動の効果は非常に高い周波数でかつ速度振幅比が 1 に近い値であれば多少期待できると考えられる。

4.4.2 逆流が発生する場合 ($aw/u_{m,ta} > 1$)

Fig. 2(b)の装置を用いた逆流が発生する場合の実験条件は周波数が $f = 1 \sim 2$ Hz と比較的小さく、流体振幅は $a = 8 \sim 51$ mm で、速度振幅比が $aw/u_{m,ta} = 3.8 \sim 27.5$ で大きな逆流を発生させている。この場合も定常流れの実験を脈動流れの実験の前後に行って両者を比較している。球粒子、立方体粒子の実験結果をそれぞれ Fig. 9, 10 に示す。図中の実線は定常流れで得られた近似曲線である。これらの図より、逆流のある脈動流れを付加することにより、物質移動が定常流れの値よりも大きく促進されることがわかる。

それでは、どのような脈動条件で定常流れに比べて物質移動がどの程度促進されるのかを検討してみる。ここ

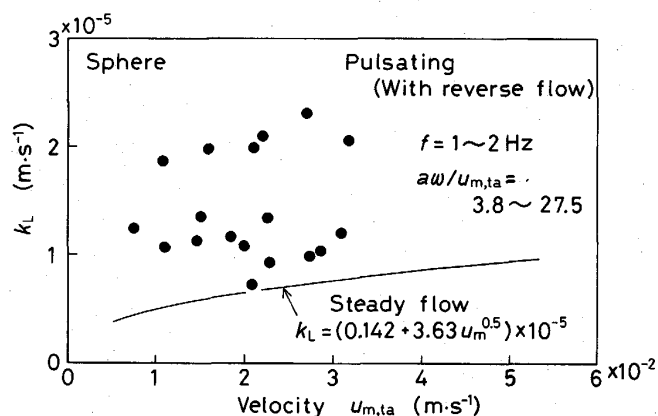


Fig. 9. Comparison between k_L in pulsating flow with reverse flow and k_L in steady flow (vertical packed bed of spheres).

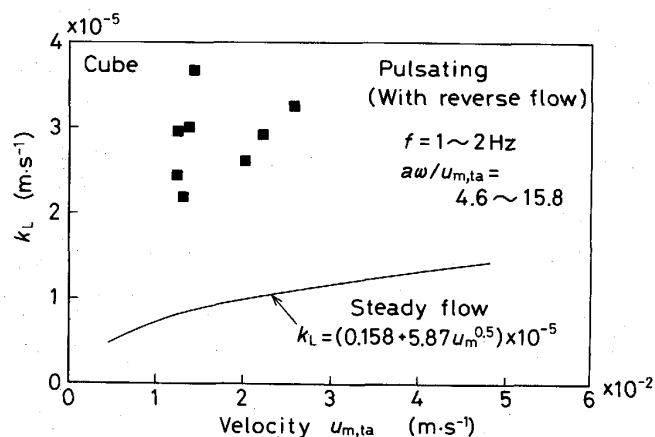


Fig. 10. Comparison between k_L in pulsating flow with reverse flow and k_L in steady flow (vertical packed bed of cubes).

では速度の絶対値が物質移動に寄与すると考え、脈動の各瞬間に擬定常状態で反応が進むと仮定して擬定常解析を行う。

定常流れの物質移動係数 $k_{L,st}$ は (8), (9) 式より次式のように表すことができる。

$$k_{L,st} = b + cu_{m,st}^{0.5} \dots\dots\dots (11)$$

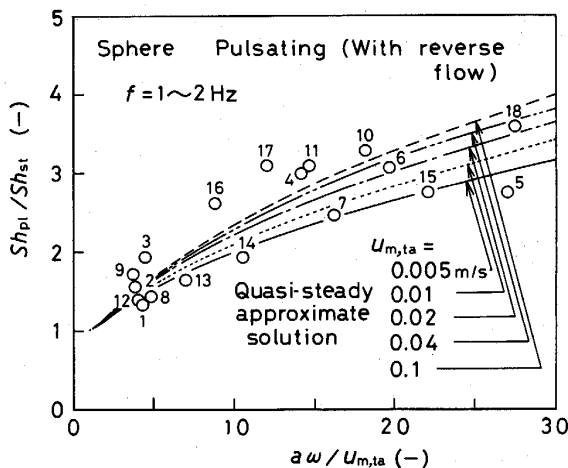
ただし、ここでの $u_{m,st}$ は脈動流れの空塔速度と区別するために添え字 “st” を付して定常流れであることを明示したものであり、 b, c は定数である。次に、脈動流れの空塔速度 $u_{m,pl}$ が正弦的に変化していると仮定すると

$$u_{m,pl} = u_{m,ta} + a\omega \sin \omega t \dots\dots\dots (12)$$

したがって、擬定常状態下での脈動流れの物質移動係数 $k_{L,pl}$ は次式によって表される。

$$k_{L,pl} = b + c |u_{m,ta} + a\omega \sin \omega t|^{0.5} \dots\dots\dots (13)$$

(11), (13) 式より脈動流れの物質移動係数の時間平均値



No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$u_{m,ta} \times 10^2$ (m/s)	2.28	3.10	2.26	2.09	1.10	1.51	1.85	2.08	2.73
No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$u_{m,ta} \times 10^2$ (m/s)	1.59	2.21	2.86	2.01	1.46	0.75	3.17	2.69	1.07

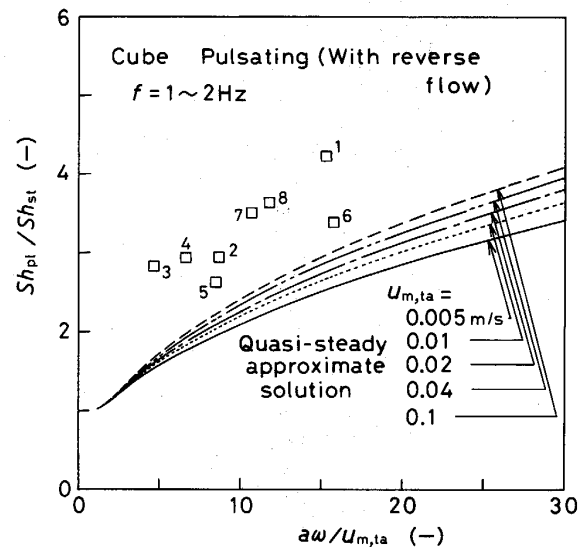
Fig. 11. Comparison between Sh_{pl}/Sh_{st} measured and calculated from quasi-steady approximate solution (vertical packed bed of spheres).

と定常流れの物質移動係数の比 $k_{L,pl}/k_{L,st}$ すなわち無次元物質移動係数の比 Sh_{pl}/Sh_{st} は、 $u_{m,ta} = u_{m,st}$ で両者を比較しているので次のようになる。

$$\frac{Sh_{pl}}{Sh_{st}} = \frac{b/(cu_{m,ta}^{0.5})}{b/(cu_{m,ta}^{0.5}) + 1} + \frac{\{1/(2\pi)\} \times \int_0^{2\pi} |1 + (a\omega/u_{m,ta}) \sin \omega t|^{0.5} d(\omega t)}{b/(cu_{m,ta}^{0.5}) + 1} \quad \dots\dots\dots (14)$$

したがって、 $k_{L,pl}/k_{L,st}$ すなわち無次元物質移動係数の比 Sh_{pl}/Sh_{st} は速度振幅比 $a\omega/u_{m,ta}$ と時間平均空塔速度 $u_{m,ta}$ の関数で表される。

そこで、縦軸に Sh_{pl}/Sh_{st} 、横軸に $a\omega/u_{m,ta}$ 、パラメーターとして $u_{m,ta}$ をとり、Fig. 9, 10 を再整理し、球粒子の場合を Fig. 11 に立方体粒子の場合を Fig. 12 に示す。なお、図中に $u_{m,ta}$ をパラメーターとして $u_{m,ta} = 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1$ m/s の場合の擬定常近似曲線もあわせて載せておいた。球粒子の場合、最大で約 25% の誤差は含まれるがほぼ擬定常近似曲線と対応しており、反応は擬定常状態で行われているものと考えられる。一方立方体粒子の場合、擬定常近似曲線よりも測定値は上方にあり、擬定常値よりも常に大きな値をとっている。本実験のように反応が物質移動に律速される系では、逆流の時間帯の物質移動も流速の絶対値に応じて活発に行われ、それがほぼそのまま反応に寄与する



No.	1	2	3	4	5	6	7	8
$u_{m,ta} \times 10^2$ (m/s)	1.44	1.25	2.24	2.58	2.04	1.40	1.38	1.26

Fig. 12. Comparison between Sh_{pl}/Sh_{st} measured and calculated from quasi-steady approximate solution (vertical packed bed of cubes).

ので、物質移動が促進される。このように逆流を付加することにより、物質移動は促進され、球の場合は擬定常状態で、立方体粒子の場合はさらにそれを上回ることが本実験により明らかになった。

4.5 粒子形状の違いによる比較

これまで述べてきたように、水平充填方式および垂直充填方式にかかわらず、物質移動は、球粒子より立方体粒子の方が大きい。以下、粒子形状の違いによる充填層内の物質移動について流動状態に着目して考察を行う。

まず、定常流れについて、Fig. 6 より充填層直後における流れの変動の周波数は球粒子よりも立方体粒子の方が高い。したがって、充填層内での変動に費やされるエネルギーも立方体粒子の場合の方が大きいことが予想される。球粒子充填層の場合、粒子が整然とならんでおり、粒子間の隙間も比較的均一であるので、流れの曲折現象も立方体の場合に比べてそれほど大きくないと考えられる。一方、立方体粒子の場合、粒子はありとあらゆる角度で複雑に並んでおり、充填状態は非常に不規則である。したがって、球に比べて粒子間のすきまもかなりの粗密が生じ、流れの曲折現象が非常に複雑になり、充填層内の粒子間をぬって流れる流体もより速くなっているので、球の場合に比べて物質移動係数が大きくなったと考えられる。また、それに加えて立方体粒子の場合、角があるのでそこでの剥離が生じやすく、球の場合より

も後流がしやすい。すなわち、立方体粒子の場合流れが乱れやすいことから物質移動が促進されたと考えられる。

次に、逆流のある場合の脈動流れについて、立方体粒子の場合球粒子に比べて充填層内には死水域が多くかつ粒子間のすきまが非常に不規則であると考えられる。このような場に逆流を付加すると、順流（正方向の流れ）と逆流の経路が異なることも非常に多くなり、順流の場合に死水域であった部分にも逆流の時流体が入り込むと考えられる。すなわち、逆流が発生すると有効反応面積が増加することになる。したがって、立方体粒子充填層の場合、擬定常近似計算値以上に物質移動が促進されたのではないかと考えられる。

5. 結 論

球および立方体粒子を用いた Fe^{3+} イオン-鉄粒子系の固-液系充填層内反応において、定常流れおよび脈動流れの物質移動係数を測定し、以下の結論が得られた。

(1) 定常流れの物質移動係数 k_L は本実験範囲では次式によって表され、球より立方体の k_L の方が大きい。

$$\text{球: } k_L = (0.142 + 3.63 u_m^{0.5}) \times 10^{-5} \text{ (m/s)}$$

$$\text{立方体: } k_L = (0.158 + 5.87 u_m^{0.5}) \times 10^{-5} \text{ (m/s)}$$

(2) 脈動流れの物質移動係数については本実験条件下では逆流がない場合、球および立方体粒子ともに脈動による物質移動促進の効果はほとんどない。一方、逆流があるとき、物質移動は促進された。

(3) 逆流のある脈動流れの場合、球粒子充填層ではほぼ擬定常状態で物質移動が進行し、立方体粒子充填層では擬定常よりもさらに物質移動が進んでいることを明らかにした。

なお、本研究は、日新製鋼株式会社と昭和 63 年度、平成元年度民間等との共同研究 (B) のもとで共同で実施したものである。

記 号

- A : 充填層の粒子の総表面積 (m^2)
 a : 流体振幅 (m)
 C_b : 液本体の Fe^{3+} イオン濃度 (kg/m^3)
 d : 代表直径 (球粒子: d_p , 立方体粒子: d_p^*) (m)
 d_p : 球粒子の直径 (m)
 d_p^* : 立方体粒子の球体積相当直径 (m)
 f : 周波数 (Hz)
 k_L : 物質移動係数 (m/s)
 Q : 流量 (m^3/s)
 Re : レイノルズ数 (—)
 Sh : シャーウッド数 (—)
 u : 速度 (m/s)
 u_m : 空塔速度 (m/s)
 $u_{m,ta}$: 時間平均空塔速度 (m/s)
 ν : 動粘度 (m^2/s)
 ω : 角速度 = $2\pi f$ (rad/s)

文 献

- 1) 近江宗一, 碓井建夫, 松本義朗, 増山嘉一: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 1105
- 2) 北浦嘉之, 田中久弥, 上田義一, 小島紀夫: 化学工学, **33** (1969), p. 175
- 3) Y. MORI, M. IMABAYASHI, K. HIJIKATA and Y. YOSHIDA: Int. J. Heat Mass Transfer, **12** (1969), p. 571
- 4) 谷口滋次, 近江宗一, 山田光矢: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 1497
- 5) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 1902
- 6) K. TAKAHASHI and K. ENDOH: J. Chem. Eng. Jpn., **22** (1989), p. 120
- 7) H. GIBERT and H. ANGELINO: Int. J. Heat Mass Transfer, **17** (1974), p. 625
- 8) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1633
- 9) 城塚 正, 本田尚士: 化学工学, **21** (1957), p. 287
- 10) 城塚 正, 本田尚士, 島 雄: 化学工学, **21** (1957), p. 638
- 11) 近江宗一, 碓井建夫, 草場芳昭: 鉄と鋼, **59** (1973), S5
- 12) 碓井建夫, 近江宗一, 戸谷 仁: 化学工学協会第 16 回秋季大会研究発表講演要旨集 (1982 年 10 月), p. 568
- 13) 例えば, 松原茂雄, 三輪幸美, 高木一字, 小見 崇, 宮南 啓: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 751
- 14) 松原茂雄, 三輪幸美, 高木一字, 白滝之博, 竹添明信, 小見 崇: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 2075
- 15) W. E. RANZ: Chemical Engineering Progress, **48** (1952), p. 247