HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	気泡攪拌反応器の混合特性に対する粘度の影響
Author(s)	武谷, 愿; 石井, 忠雄; 村井, 康夫
Citation	北海道大學工學部研究報告, 42, 71-79
Issue Date	1967-01-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40817
Type	departmental bulletin paper
File Information	42_71-80.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

気泡攪拌反応器の混合特性に対する粘度の影響

武　谷　　愿
石　井　忠　雄
村　井　康　夫

Effect of Viscosity on Longitudinal Mixing in Gas Bubble Column

Gen TAKEYA
Tadao ISHII
Yasuo MURAI

Abstract

The effects of viscosity of liquid on the longitudinal mixing in a gas bubble column (Z=125 cm) with a single orifice have been studied. A gloiopeltis glue solution and nitrogen gas were used. The scope of the experiments was θ=39～99 min., G=0～20 cm^3/min., μ=1～41.5 c.p. The longitudinal dispersion coefficients, E, calculated from the residence time curves were affected greatly by gas velocity and slightly by liquid viscosity, but hardly by θ.

1. 緒　　言

化学反応装置内の攪拌に気泡を用いる方法は気-液，液-液反応などに対して長年使用されてきたが，この系統的な研究は近年ようやく発展してきた状態であって，とくに液粘度が変化した場合の混合特性におよぼす影響に関する研究は極めて少ない。

著者らは，内径 86 mm，全長 3 m の耐圧反応器により石炭の液相高圧水素化分解反応を実施し，すでに発表したが[7,8] この反応器は塔下部より連続的に石炭ペーストと水素を単一孔より吹き込み，塔内は気泡により攪拌され製品は塔内にあるオーバーフローパイプにより塔底から抜き出すようになっている。この反応の，バッチ式オートクレーブ実験による速度論的研究はすでに報告した通りであるが[1,9]，この研究を基礎にして気泡攪拌型反応器の解析を行うためには，まず塔内の流体混合特性を知る必要がある。しかるに，この反応系は常温では固体の石炭，触媒，液体の配合油，および，気体である水素の三相を含む複雑な反応であって，その上，高温，高圧の反応条件を用いるため反応時の反応流体の粘性等の物理的性質を正確に知ることは困難である。

* 応用化学科

只木，前田ら[6]は12種の液体を用い，ガス吹込み孔径，ガス流量，蓄気室の容積などを広範囲に変化させて，単一オリフイスより生じる気泡の大きさとこれら説因子間の関係を求めている。また，多孔板より発生する気泡により，気泡塔の流体混合特性を検討しているが使用した液は水道水のみであって混合特性に及ぼす粘度の影響は明かでない。加藤[2]はガス分散板に多孔板を用いて，ガスのホールドアップおよび気泡群の平均上昇速度などを測定しているが，液粘度の影響についてはグリセリン濃度の異る数種の液について測定しているのみである。

Ottmers[4]らは単一オリフイスと多孔板を使用し気泡による攪拌状態を肉眼的に観察し，さらに，気液接触効果を Na_2SO_3 の空気による酸化反応により検討している。

これらの研究は極めて興味深い結果を示しているが，著者らの当面の問題である石炭ペーストの高圧連続反応塔内の混合特性を推定する上に直接適用出来ない点がある。そこで本研究では実際の反応塔と大略同一の型式のガラス製の反応塔により，液粘度を実際の反応中に示すと考えられる粘度領域 (1～40 c.p.) にするため，ふのり液濃度を種々に変化させ，混合特性に及ぼす粘度の影響を検討した。

2. 実験装置および方法

2·1 装置および方法

単一オリフイスの気泡攪拌塔の混合特性におよぼす液粘度の影響を検討する装置をFig. 1に示す。1はガラス製の液柱塔であり，内径 84 mm，高さ 1250 mm で，塔内部に直径 17 mm の溢流管が挿入されている。塔下部には内径 7 mm の窒素ガス吹込口と内径 8 mm の液入口があり反応管の上下には温度計が挿入してある。2および3は種々の濃度に調整したふのり溶液の貯槽で，3の液は予め NaOH で弱アルカリ性にしてある。まず水 3 ℓ に市販ふのりを約 45 g 加え加熱溶解すると約 400～500 c.p. のふのり原液が出来る。この原液に水および 3 N-NaOH を加え充分に攪拌して 0.1 N-NaOH ふのり液 (B) を調整し貯槽に入れる。一方，これと同一粘度になるように原液に水を加え，ふのり液 (A) を作り貯槽2に貯える。測定に先だって，バルブ6を調節し，マノメーター4により一定流量でふのり液 (A) を塔内に下部より流入させ，溢

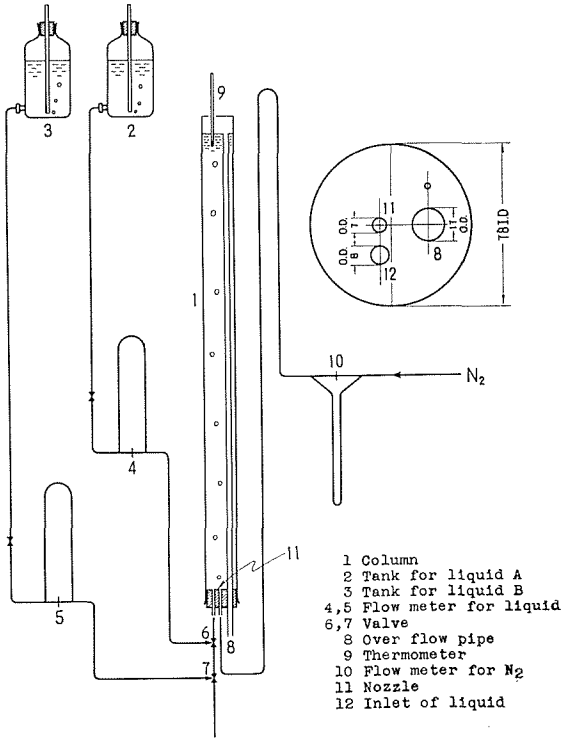

Fig. 1. Arrangement of experimental equipment.

流管8を通って系外に取り出す。次に，攪拌用気体として窒素をガス流量計10を通して塔下部のガス吹込口11より塔内に吹き込む。所定の液，ガス流量になるように調節し定常状態に達してからA液と同一流量に流れるようにあらかじめ調整してあるB液に切り変える。切り変えた瞬間を $t=0$ として以後，溢流管8より流出する液を一定時間毎に採取し，0.1 N-HCl で中和滴定し濃度の変化を追跡する。

2·2　ふのり液の性質

使用したふのり液(A)，および，0.1 N-NaOH ふのり溶液 (B) の性質を Fig. 2, 3 に示す。ふのり液 A の粘度は，所定の粘度に調整後5時間以内の測定では，一定温度条件下では変化しなかったが，温度の影響は無視出来ない。Fig. 2 はふのり液の粘度と温度の関係の一例を示したもので，A，B 両液共温度が上昇するにつれて粘度は直線的に低下する。したがって，実験中温度は出来るだけ一定に保つようにしたが，温度変化のある場合には実験前後の平均温度の粘度を用いた。Fig. 3 は B 液の時間と粘度変化の関係を示している。これによると，NaOH を添加した場合ふのり液の粘度は初期において著るしく低下するが，30分程度経過すると粘度変化は無視出来る程度になる。実験に際しては調整後しばらく放置し時間による粘度変化がなくなった液を用いた。初期における粘度低下は NaOH 濃度が高い程大きい。粘度の測定には回転粘度計を用いた。溢流管より採取した液の NaOH 濃度はメチルオレンジを指示薬として 0.1 N-HCl で中和滴定により求め，ブランク試験の値を差引いて求めた。この方法で 49.5 c.p. (15°C) のふのり液 10 mℓ に 0.225 N-NaOH 液を種々添加した液の NaOH 濃度を定量すると，計算量と完全に一致した。ただし，粘度が高い程，分析精度が低下する傾向がある。液の比重は浮秤により測定し，出来るだけ A，B 両液同一のものを用いるようにしたが，若干の変化はさけられなかった。

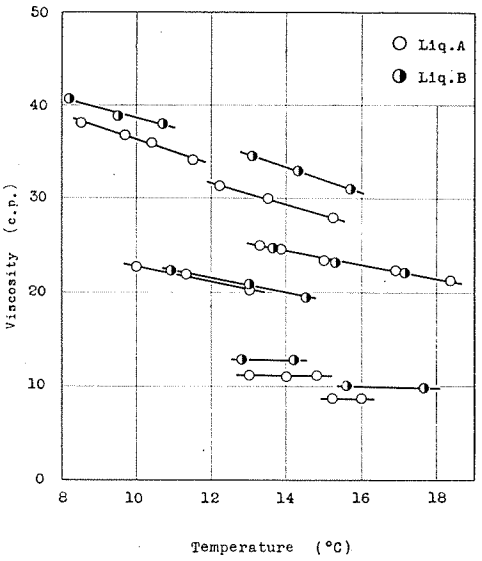

Fig. 2. The effect of temperature on viscosity of gloiopeltis glue solution.

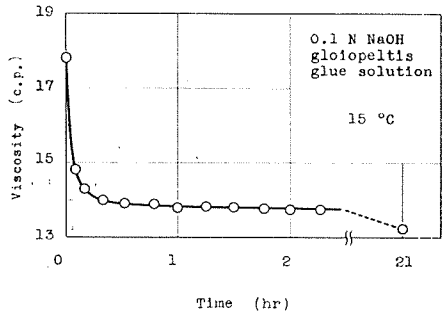

Fig. 3. The effect of time on viscosity of 0.1-NaOH gloiopeltis glue solution at 15°C.

3. 実験結果および考察

3·1 残余濃度曲線

測定した残余濃度曲線の一例を Fig. 4, 5, 6 に示す。 Fig. 4, 5 は液粘度が低い場合のガス流量 G, 液流量 L の影響を示しているが, これは通常観測されている曲線と同一傾向のものである。しかし, Fig. 6 は粘度の高い場合の結果で, 気泡の上昇にともなって液体がひき上げられ, 吹抜けのような現象が起って曲線は複雑な形となる。

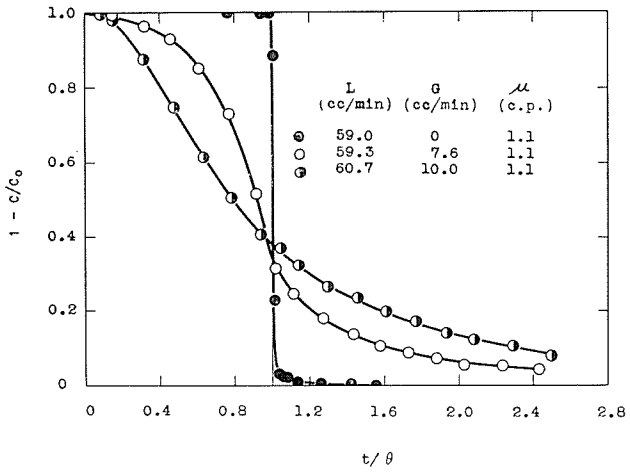

Fig. 4. The effect of gas flow velocity on the residence time curves at $\mu=1.1$ c.p. and $L=60$ cm³/min.

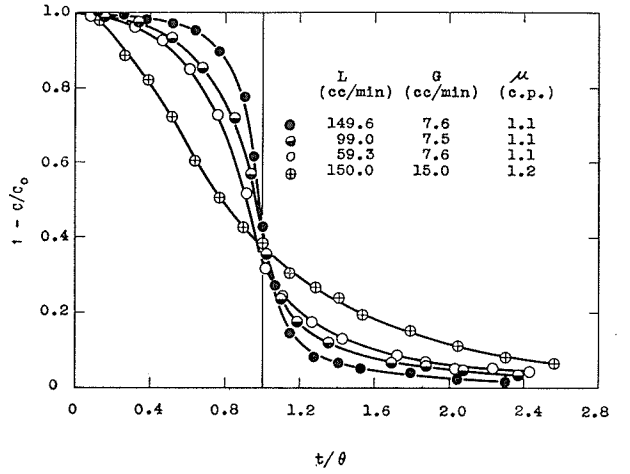

Fig. 5. The effect of liquid flow velocity on the residence time curves at $\mu=1.1$ c.p. and $G=7.5$ and 15.0 cm³/min.

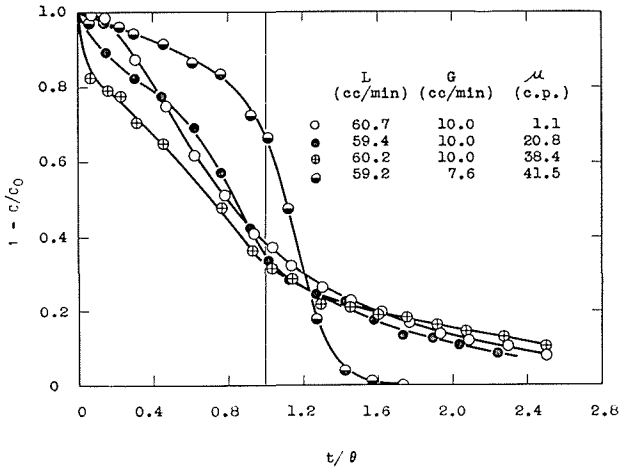

Fig. 6. The effect of liquid viscosity on the residence time curves at $L=60$ cm³/min. and $G=10$ and 7.6 cm³/min.

3·2 気　　泡

実験に使用したガス流量は比較的に小さいため，気泡はすべて独立して上昇する。この実験範囲では気泡として塔内に滞在するガス量は全液量に比して無視出来る程度である。1分間に発生する気泡の数と，ガス流量および液粘度との関係をFig.7に示す。この図において，各粘度に対し液流量を50～150 cm³/min で変化させたが，液流量の影響は明かでなく，ガス流量の増加と共に大略直線的に気泡発生数が増加している。また液粘度の増大にともなって気泡発生数は減少し，気泡が液粘度の増大と共に次第に大きくなる傾向を示している。同一実験条件下で発生する気泡の大きさが等しいと仮定して，ガス吹込量と気泡発生数から平均気泡径を計算すると，実験範囲内の気泡の最大および最小平均直径は，相当する球の直径に換算して，それぞれ約 0.9 cm ($\mu=41.5$ c.p., $G=7.6$ cm³/min)，および 0.7 cm ($\mu=1.1$ c.p., $G=20$ cm³/min) となる。

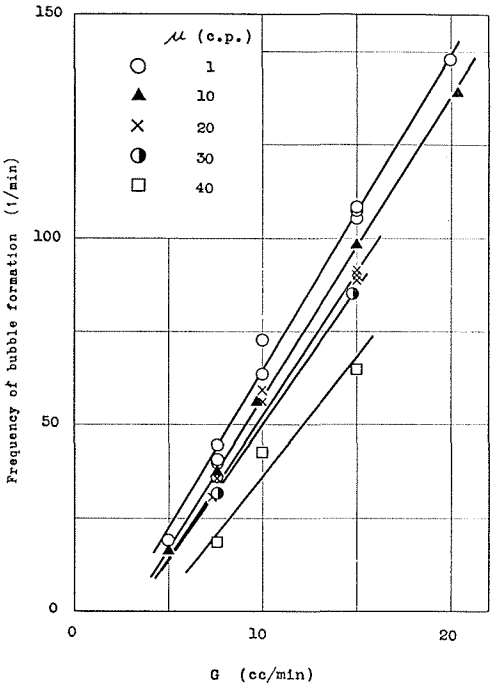

Fig. 7. The effect of liquid viscosity and gas flow velocity on frequency of bubble formation.

3·3 拡散係数 E の計算

残余濃度曲線の解析方法については従来多くの研究がある。永田ら[3]は測定した残余濃度

曲線を半対数紙上にプロットして，或時間以後の直線を延長して濃度比 $C/C_0=1$ の線と交わる切片の横軸の値を I，直線部分の傾斜を $-S$ とし次のような近似を行っている。

$$0<t/\theta\leqq I \quad \text{では} \quad C/C_0=1 \tag{1}$$

$$I<t/\theta \quad \text{では} \quad C/C_0=e^{-S[(t/\theta)-I]} \tag{2}$$

$$\int_0^\infty C/C_0 d(t/\theta)=\int_0^I d(t/\theta)+\int_I^\infty e^{-S[(t/\theta)-I]}d(t/\theta)=I+1/S \tag{3}$$

この時の I を層流率と名付け，

$$I=1-1/S \tag{4}$$

Table 1. Experimental conditions and results

liquid									gas		P_e'	E	S	I	I_{cal}
μ c.p.		ρ g/cm³		T °C		L cm³/min.	θ min.	C_0 N	G cm³/min	n 1/min		cm²/sec			
liq. A	liq. B	liq. A	liq. B	liq. A	liq. B										
1.1	1.1	1.000	1.005	15.5	15.2	59.0	98.8	0.1014	0	0	84.0	0.02	48.9	0.98	0.98
1.1	1.1	1.000	1.004	16.3	16.1	59.3	98.3	0.1016	7.6	40.3	2.6	0.51	1.98	0.48	0.49
1.1	1.2	1.000	1.004	15.0	14.3	60.7	96.1	0.1022	10.0	63.7	0.5	2.61	1.16	0.17	0.14
1.1	1.1	1.000	1.006	15.3	15.5	59.0	98.8	0.0980	15.0	105.0	0.4	3.01	1.15	0.12	0.13
1.1	1.1	1.000	1.006	17.0	17.2	100.0	58.3	0.0963	0	0	52.0	0.04	19.2	0.94	0.95
1.1	1.1	1.000	1.003	16.2	15.9	99.0	58.9	0.1022	7.5	40.2	3.8	0.58	2.50	0.58	0.60
*1.1	1.1	1.000	1.005	15.4	14.9	100.0	58.3	0.1006	7.5	368.0	2.6	0.89	1.97	0.47	0.50
1.1	1.1	1.000	1.003	16.8	16.5	100.0	58.3	0.1015	10.0	72.8	1.6	1.43	1.57	0.37	0.37
*1.2	1.2	1.000	1.005	13.8	13.6	100.0	58.3	0.1013	10.0	472.0	0.8	2.95	1.27	0.21	0.21
1.1	1.1	1.000	1.005	16.1	16.2	100.0	58.3	0.0982	15.0	108.0	0.8	2.95	1.27	0.17	0.21
1.1	1.2	1.000	1.005	14.8	14.6	150.0	38.9	0.1007	0	0	29.9	0.11	15.5	0.93	0.94
1.1	1.1	1.000	1.004	16.2	15.3	150.0	38.9	0.1101	5.0	18.9	13.4	0.25	7.0	0.81	0.86
1.2	1.2	1.000	1.004	14.1	14.4	149.6	39.0	0.1026	7.5	44.6	8.2	0.41	4.52	0.78	0.78
*1.3	1.3	1.000	1.004	11.4	10.9	150.0	38.9	0.0994	7.5	363.0	4.4	0.76	2.74	0.63	0.63
1.1	1.1	1.000	1.003	16.6	16.4	149.0	39.1	0.1020	10.0	63.5	3.8	0.89	2.47	0.58	0.59
*1.3	1.3	1.000	1.005	10.6	11.5	150.0	38.9	0.1017	10.0	472.0	2.2	1.52	1.84	0.42	0.46
1.2	1.1	1.000	1.006	14.6	14.9	150.0	38.9	0.1000	15.0	107.0	0.5	7.24	1.16	0.18	0.14
1.1	1.1	1.000	1.004	16.8	16.5	150.0	38.9	1.1033	20.0	148.0	0.3	11.1	1.10	0.13	0.11
9.2	9.5	1.002	1.008	16.6	17.8	149.0	39.1	0.1181	5.0	16.2	29.4	0.11	15.2	0.96	0.93
8.8	10.2	1.002	1.008	16.5	16.1	150.0	38.9	0.1000	7.5	37.0	16.5	0.20	8.42	0.90	0.88
8.2	8.0	1.001	1.007	15.1	14.0	152.5	38.2	0.0982	9.7	56.1	8.2	0.42	4.54	0.81	0.78
9.6	10.5	1.002	1.008	13.3	12.9	150.0	38.9	0.1019	15.0	98.1	0.9	3.89	1.31	0.24	0.24
8.0	8.9	1.001	1.008	16.6	16.4	150.0	38.9	0.1058	20.2	139.0	0.5	7.27	1.16	0.17	0.14
17.5	18.5	1.003	1.008	19.1	18.5	60.0	97.2	0.0916	7.3	20.6	6.7	0.20	3.84	0.85	0.74
20.8	18.8	1.000	1.008	17.4	17.1	59.4	98.1	0.0965	10.0	55.6	0.8	1.74	1.27	0.23	0.21
17.4	17.7	1.002	1.008	14.6	14.4	60.0	97.2	0.1088	15.0	90.5	0.0	∞	0.90	0.0	-0.11
22.8	21.2	1.002	1.008	13.7	12.7	100.2	58.2	0.0987	0	0	78.0	0.03	43.9	0.98	0.98
21.1	22.4	1.001	1.007	15.8	15.5	98.8	59.0	0.0933	7.3	22.2	23.9	0.09	12.1	1.03	0.92
20.3	20.2	1.002	1.007	14.5	14.0	100.8	57.8	0.1013	10.0	57.2	1.3	1.73	14.8	0.34	0.32
18.7	21.4	1.002	1.008	17.4	16.7	100.0	58.3	0.0954	9.9	61.6	1.5	1.54	1.53	0.30	0.35
21.7	19.5	1.001	1.008	13.4	13.3	100.0	58.3	0.0958	15.0	88.5	0.0	∞	0.96	0.0	-0.04
21.3	19.4	1.002	1.008	11.7	11.5	149.4	39.0	0.0995	7.5	35.3	15.6	0.21	8.06	0.97	0.88
19.9	19.0	1.002	1.008	14.8	14.6	151.0	38.6	0.1001	10.0	59.1	3.9	0.86	2.56	0.66	0.61
20.5	20.7	1.001	1.008	14.9	14.4	150.0	38.9	0.0892	10.0	59.1	3.9	0.85	2.56	0.66	0.61
17.1	19.0	1.001	1.007	15.7	15.4	150.6	38.7	0.0990	15.0	89.9	0.3	12.5	1.08	0.07	0.07
18.2	18.5	1.002	1.008	16.4	16.1	150.0	38.9	0.0911	20.0	—	0.0	∞	0.95	0.0	-0.05
30.7	31.0	1.003	1.009	14.7	13.6	100.2	58.2	0.0996	0	0	76.0	0.03	43.4	0.99	0.98
33.2	31.4	1.003	1.008	17.1	15.6	99.8	58.4	0.1037	7.6	31.8	14.5	0.22	7.5	1.02	0.87
28.8	28.9	1.002	1.010	16.6	15.9	99.7	58.5	0.1100	10.0	—	2.1	1.06	1.78	0.44	0.44
30.9	30.8	1.002	1.008	14.4	14.6	100.0	58.3	0.0992	14.8	84.9	0.0	∞	0.93	0.0	-0.08
41.5	39.3	1.002	1.008	10.5	10.0	59.2	98.5	0.0997	7.6	17.6	16.6	0.80	8.53	1.03	0.88
38.4	40.2	1.002	1.008	13.8	13.6	60.2	96.8	0.0979	10.0	42.8	0.0	∞	1.00	0.0	0.0
40.4	42.3	1.004	1.009	13.6	13.3	60.2	96.8	0.0991	15.0	64.5	0.0	∞	0.93	0.0	-0.08

* small nozzle

の関係が成立せねばならないとしている。

本研究により得られた残余濃度曲線は，液粘度の高い場合などでは単純に Eq. (1), (2) で近似し難い場合もあるが，その時には大略の傾向を知る意味で出来るだけ妥当と考えられる直線を半対数紙上に引き I を推定した。実測した I と Eq. (4) より計算した $I_{cal.}$ を比較し，近似解析法の結果と実験値のずれの目安とした。一般に粘度が高くなるに従って，このずれは大きくなる。直線部分の勾配 S より，拡散モデル[5,10]に従ってペクレ数 $P'_e=\bar{u}Z/2E$ および拡散係数 E を計算した。実験および計算結果を一括して Table 1 に示す。ふのり液 A, B 両者の比重，粘度，温度等は完全に同一であることが望ましいが，調整が困難で，実験に際して若干の差異が生じたが，これらの差を無視した。液の平均滞留時間 θ は溢流管の上端まで水をみたした時の全液体積 (5830 cm^3) を液流量で割った値を使用した。E の計算に使用した平均液流速は $\bar{u}=Z/\theta$

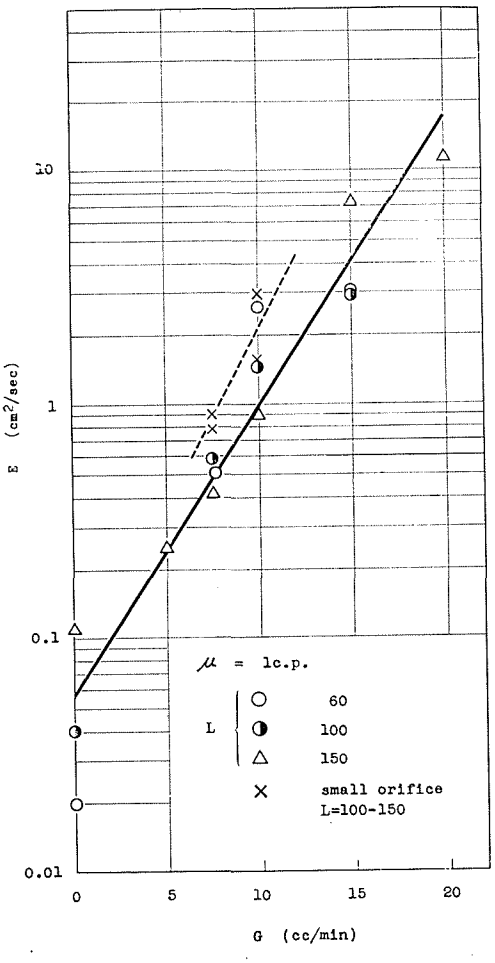

Fig. 8. E vs. G

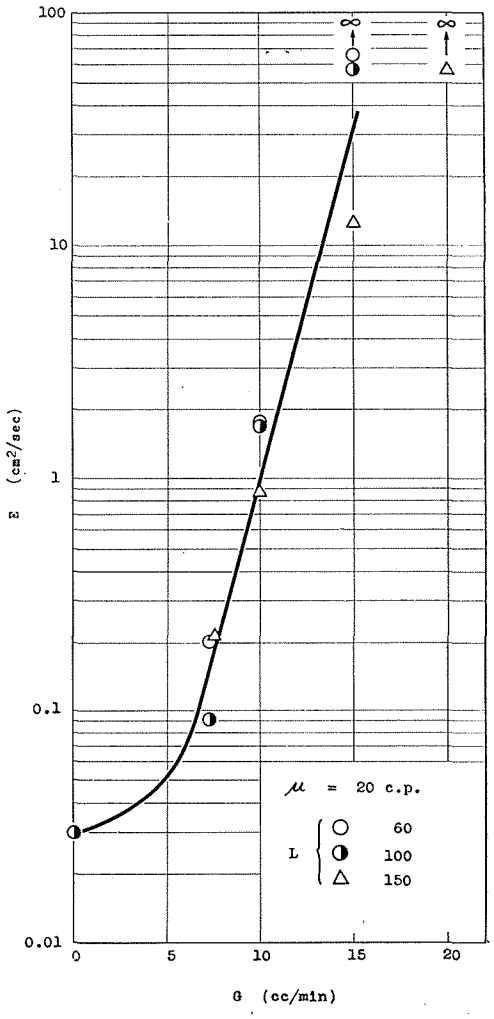

Fig. 9. E vs. G

である。Table 1には孔径を小さくして気泡発生数を7～9倍（平均気泡相当直径＝0.34 cm）にしたときの E に対する効果を比較の意味で記載したが，粘度1 c.p. での結果では E は約2倍程度に増大する。また表中には再現性を検討した結果も示してあるが非常に良好である。

拡散係数 E とガス流量との関係を図示したのがFig. 8, 9, 10である。E はガス流量に最も大きく影響され，ガス流量の増大と共に大略直線的に増大する。また，その傾斜は一般に粘度の増加と共に大きくなる。実験範囲内では液流量が変化しても E に著るしい差は現われなかった。液粘度によっても多少異なるが，ガス流量が15 cm³/min 程度で $P'_e<1$ となり，反応塔の解析上，完全混合として取り扱っても大きな誤差はないものと思われる。P'_e の算出において，$S\leqq1$ の場合は $P'_e=0$ とした。したがって，この場合は $E=\infty$ となる。

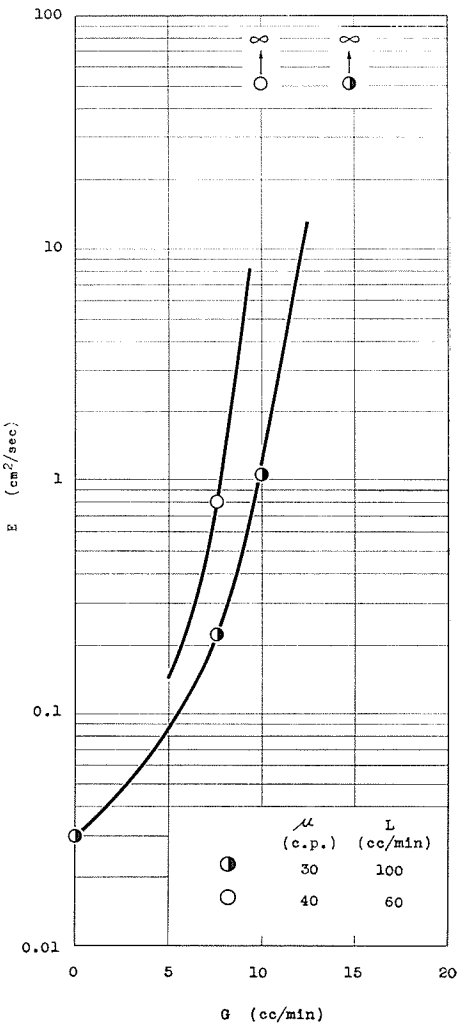

Fig. 10. E vs. G

本研究では，只木ら[6]のガス流量より小さい範囲で測定したが，類似した結果を得，E は G に最も大きく影響され，比較的少量の気泡でも完全混合状態に近づく。G が非常に小さい場合を除いては，粘度が高い程一般に E は大きくなる傾向がある。これは，気泡上昇に伴って液がひき上げられ，混合作用が液粘度の上昇により促進されたものと考えている。

4. 結　　論

単一オリフィスの気泡攪拌型である石炭の液相高圧水素化分解反応器内の混合特性を検討する意味で，これと大略同一寸法のガラス製気泡塔（$Z=125$ cm）を用い，種々の濃度のふのり液を使用し，常圧下において液粘度 μ の E に対する影響を検討した。$\theta=39$～99 min, $G=0$～20 cm³/min, $\mu=1$～41.5 c.p. の範囲で残余濃度曲線を求め，E を近似的に拡散モデルに従って計算した。E は G にもっとも大きく影響され，$G=15$ cm³/min 程度で容易に完全混合状態に近くなる。E に対する μ の影響も認められ，$G=0$ に近い場合を除いて μ は E を増大させる。E に対する θ の影響は大きくない。各気泡を均一な球と仮定したとき，気泡の平均直径 $\bar{d}$ は，

同一 μ の場合 G の増加と共に小さくなるが，μ が大きくなるにしたがって次第に増大する傾向がある。

Nomenclature

C: concentration of NaOH in liquid B (N)
C_0: initial concentration of NaOH in liquid B (N)
E: *longitudinal dispersion coefficient* (cm^2/sec)
G: volumetric flow velocity of gas (cm^3/min)
I: fraction of piston flow (−)
I_{cal}: fraction of piston flow calculated from Eq. (4) (−)
L: volumetric flow velocity of liquid (cm^3/min)
n: frequency of bubble formation (1/min)
S: see Eq. (1)-(4) (−)
T: temperature of liquid (°C)
t: time (min)
$\bar{u}$: mean velocity of liquid (cm/sec)
P'_e: $=\bar{u}Z/2E$, Péclet number (−)
Z: column length (cm)
θ: mean residence time of liquid (min)
μ: viscosity of liquid A and B (c.p.)
ρ: density of liquid A and B (g/cm^3)

参 考 文 献

1) 石井忠雄・前河涌典・武谷　愿：化学工学，**29**，988 (1965).
2) 加藤康夫：化学工学，**26**，1068 (1962).
3) 永田進治・江口　弥・稲村寿一・谷川　澄・田中知治：化学工学，**17**，387 (1953).
4) Ottmers, D. M. and Rase, H. F.: *Ind. Eng. Chem.*, Fundamentals: **3**, 107 (1964).
5) 白井　隆：流動層，154 (1958)，科学技術社.
6) 只木槙力・前田四郎：化学工学，**27**，147 (1963)，**28**，270 (1964).
7) 武谷　愿：燃料協会誌，**41**，466 (1962).
8) 武谷愿ほか：北大工学部研究報告，**35**，151 (1964).
9) 武谷　愿・石井忠雄・前河涌典：北大工学部研究報告，**35**，173 (1964).
10) 矢木　栄・宮内照勝：化学工学，**17**，382 (1953).