



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	多成分流体から固体壁面への析出現象に関する研究
Author(s)	石黒, 亮二; Ishiguro, Ryoji; 坂下, 弘人 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 139, 117-124
Issue Date	1988-02-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42075
Type	departmental bulletin paper
File Information	139_117-124.pdf



多成分流体から固体壁面への析出現象に関する研究

石黒亮二* 坂下弘人* 杉山憲一郎*

(昭和62年9月30日受理)

A Study of Wall Deposition from Multicomponent-Solution Flow

Ryoji ISHIGURO, Hiroto SAKASHITA, and Ken-ichiro SUGIYAMA

(Received September 30, 1987)

Abstract

An experimental study was carried out to clarify the deposition mechanism in multicomponent solution on a solid wall. Deposition of CaCO_3 from carbonate aqueous solution was chosen as a typical example for the problem. While precise experiments were difficult in the past studies, it became possible by developing a new method which maintains the supersaturated condition at a fixed state during the whole duration of the experimental period. A series of measurement were performed under conditions of turbulent flow in a tube heated uniformly. The results indicated that the deposition process consists of two parts. One is the "induction period" of a few hours, and the other is "period of constant deposition rate" following the induction period. The behavior occurring for both periods was significantly affected by Reynolds number, measuring location and the degree of supersaturation. Optical measurements were attempted to observe the microscopic process of deposition.

1. ま え が き

多成分流体から固体壁面への析出現象の典型的な一例として、流動している溶液からの固体壁面への結晶析出現象がある。この現象は流体中および固体壁面上での各種反応、壁面への結晶核生成とその成長過程などが密接に関連しており、学問的に非常に興味深い現象であると共に工学的にも重要な問題を含んでいる。

例えば、各種伝熱機器において伝熱面上に析出が生じると熱抵抗の増加をもたらすことになるが、これはスケーリングと呼ばれ良く知られた現象である。実際、熱交換器などではスケーリングによる伝熱性能劣化を見越したオーバーデザインや定期的なスケール除去によるコストの増大が重要な問題となっている。また、この現象は原子炉1次系への腐食生成物(C. P.)や核分裂生成物(F. P.)の付着とも密接に関連しており、PWRでの可溶性C. P.の燃料棒表面への析出はそ

* 原子工学科 原子力安全工学講座

の一例である。また溶融塩炉では燃料塩が1次系を流動することになるため、可溶性 F. P. の析出が原子炉の安全性に重大な影響を与えることが予想される。

以上のような学問的、工学的背景にも係わらず、この現象の基本的なメカニズムについてはほとんど明らかになっていない。この原因として現象自体が幾つかの難しい問題を含んでいることに加え、実験面からのアプローチの困難さが考えられる。即ち、種々の実験事実の裏付けによりこの現象を明らかにしようとした場合、現象に関与するパラメータを掌握し個々のパラメータが与える影響を詳細に調べる必要があるが、この点に関し以下のような困難な問題が存在する。通常、この種の実験では壁面上に析出を生じさせるために溶液を過飽和状態にする必要があるが、そのような不安定な状態を一定に維持することは難しい問題である。実際、過去に行われた研究で実験中の過飽和度の安定性について詳述している例は少なく、この点に関する曖昧さが析出機構解明を困難にしている事実を否定できない。また、析出物質によっては溶液中に結晶を浮遊させ常に飽和状態に保つ方法を用いる場合も在るが、この方法では重要なパラメータの一つである溶液の組成自体が現象に与える影響を純粋に抽出することは困難である。

以上の見地から本研究では、多成分流体からの壁面析出現象を解明するためには必須の条件である任意の過飽和状態を安定に維持し得る実験手法の確立を目指した。次いで、それを用いて析出現象の基本的特性の把握に努めると共に、析出の生じている壁面の微視的観察を行い析出機構解明に有益な情報をもたらす可能性を検討した。なお、本研究で注目した析出現象は乱流状態で流動している炭酸塩溶液からの高温壁面への炭酸カルシウム (CaCO_3) の析出である。炭酸塩溶液は、二酸化炭素 (CO_2)、重炭酸イオン (HCO_3^-)、炭酸イオン (CO_3^{2-}) などが同時に液中に存在し、析出はカルシウムイオン (Ca^{2+}) と CO_3^{2-} の反応により生じると予想され、多成分流体から固体壁面上への析出現象を代表する一例である。

2. 実験装置と方法

本研究では、溶液を任意の過飽和状態に設定しそれを長時間安定に維持させることを可能にするために炭酸塩溶液の次の様な性質に注目した。

炭酸塩溶液では HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CO_2 などが互いに平衡を保って存在しているため、それらの中の一成分を変化させることにより溶液組成を変えることができる。図1に溶液中の CO_2 濃度を変化させた場合に、 CaCO_3 溶解度積から見積もられる飽和 Ca^{2+} 濃度がどのように変化するかを示す。この図より、溶液中の CO_2 濃度の増加に伴い飽和 Ca^{2+} 濃度も増加することが分る。このことは、一定の Ca を含む溶液では CO_2 増加に伴い過飽和度が減少することを意味している。この特徴を利用し、図2に示す実験系を考案した。下部タンクは1個の容量が約40 l、気泡塔は内径110 mm、高さ3,000 mm であり、どちらもアクリル製である。下部タンクから気泡塔に運ばれた溶液は、塔下部の5 μm フィルターを通して吹き込まれた N_2 ガスと接触し、 CO_2 ガスを放散することにより次第に過飽和度を上げてゆく。高過飽和となった溶液は、不純物混入を避けるための1 μm フィルターを通りテスト部に流入する。テスト部を通過した溶液は pH を測定された後、下部タンクにおいて吹き込まれた CO_2 ガスを吸収し過飽和度を低下させる。この方式により、全体の70~80%を占める下部タンク内の溶液を低過飽和あるいは未飽和に保ちつつ、テスト部を通過する溶液を高過飽和の状態で維持することが可能となった。

なお、本実験で用いた過飽和度は次式で定義したものである。

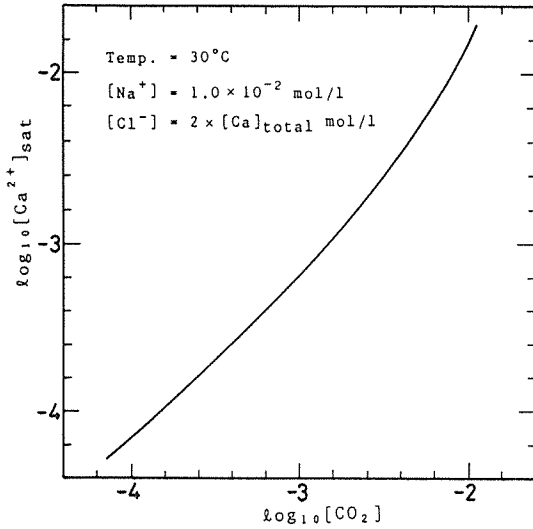


図1 飽和Ca²⁺濃度のCO₂依存性

$$\begin{aligned} \text{過飽和度} &= \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{Ca}^{2+})_{\text{eq}}(\text{CO}_3^{2-})_{\text{eq}}} \\ &= \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]f_D^2}{K_S} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで()は活量, []はモル濃度, K_Sは溶解度積, f_Dは活量係数, 添字 eq はCaCO₃結晶との平衡状態を示す。

実験に用いた溶液は脱イオン水(電導度0.2 μS/cm以下)を0.45 μmフィルターでろ過したものに、塩化カルシウムと炭酸水素ナトリウムを溶解させて作成した。カルシウム濃度は5.0 × 10⁻³ mol/lで実験によらず±1.5%内で一致するようにした。

炭酸塩溶液の組成については従来より多くの研究が行われており^{1,2)}、同様の方法により組成を決定した。詳細は略するが、溶液中のカルシウム濃度とpHが測定されると全組成を決定することができる。カルシウム濃度はEDTAによる滴定、pHは精度0.01 pHのpHメーターにより測定され、その出力を記録することにより溶液組成の変動をモニターした。

この種の実験では溶液中の不純物が影響を与えることも考えられるため、それについての検討も行った。特に、従来の研究によるとFe, Mgなどの金属原子が溶液中に混入した場合、CaCO₃結晶の形成に影響を与えるとの報告もある³⁾。従って、本研究ではこれらの金属不純物の濃度を原子吸光分析により測定し、溶液中に含まれていないことを確認した。また、溶液中で生成される可能性のあるCaCO₃結晶はレーザー光の散乱を利用して目視によりその有無を確認した。しかし、フィルターで除去し切れないような非金属性の不純物や目視による判別ができない微細なCaCO₃結晶が結果に与える影響を懸念し、大半の実験では溶液の再使用は避け実験ごとに新たな溶液を作成した。

CaCO₃析出を生じさせるテスト部の概略を図3に示す。テスト部には溶液による腐食を避けるためステンレス管を使用している。管は内径10.5 mm, 肉厚1 mmであり、管外側に密に巻かれ

- | | | | |
|---|---------|----|-----------------------|
| 1 | 気泡塔 | 7 | 下部タンク |
| 2 | フィルター | 8 | ポンプ |
| 3 | 流量計 | 9 | 補助ヒーター |
| 4 | 試験部 | 10 | N ₂ ガスボンベ |
| 5 | 冷却器 | 11 | CO ₂ ガスボンベ |
| 6 | P Hメーター | 12 | 圧力計 |
| | | T | 熱電対 |

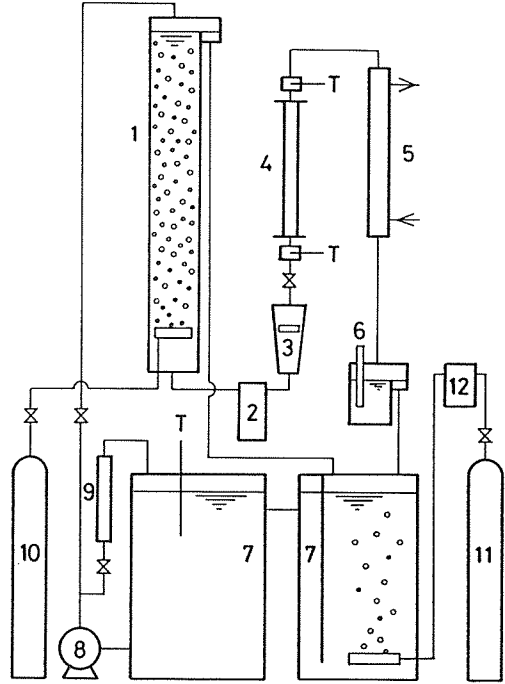


図2 実験系

たヒーターにより等熱流束条件で加熱される。加熱長は 232 mm であり、流れ方向 4 カ所の管外壁にシース CA 熱電対を取付けてある。加熱部上流には 320 mm の速度助走区間を設けてある。CaCO₃ 溶解度は温度の上昇に伴い低下するため、CaCO₃ は加熱部分のテスト部内壁に析出することになる。

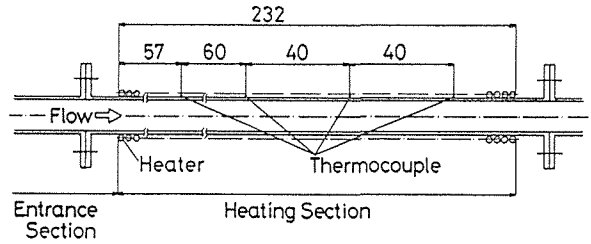


図 3 テスト部

3. 実験結果

実験は、いずれも溶液入口温度 30℃、壁面温度は最下流の熱電対位置で 60℃ となるように設定した。溶液過飽和度は、その付着挙動への影響を調べる場合を除き、いずれも 6.5 倍に設定した。実験中の溶液過飽和度の一例を図 4 に示す。過飽和度は平均値に対し最大 ±10% 程度の変動幅の中におちついており、ほぼ安定した値が得られている。この時の下部タンクの過飽和度は 1~1.2 倍以下で維持させており、本研究で採用した方法の有効性が分る。

図 5 に、実験中のテスト部円管外壁温度の時間変化の一例を示す。図 5 は実験開始時からの温

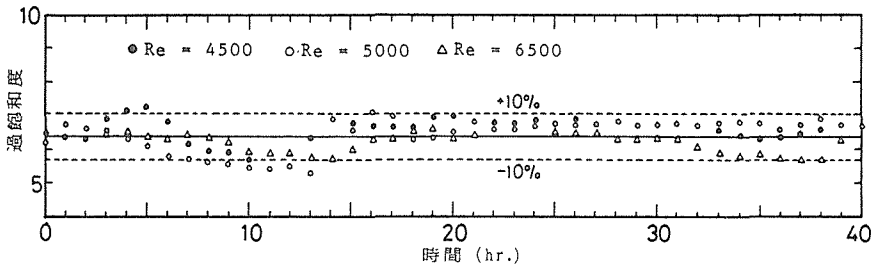


図 4 実験中の過飽和度変化

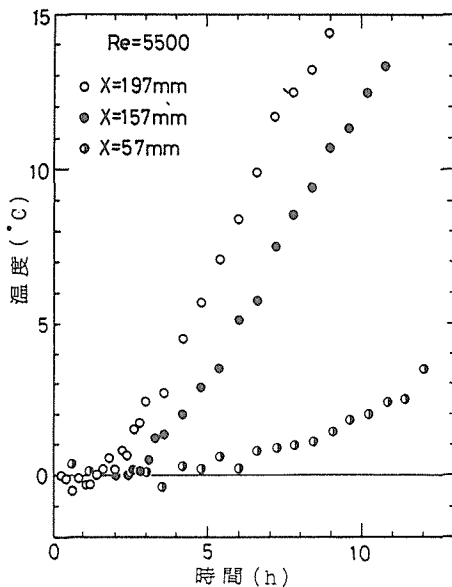


図 5 テスト部外壁温度の変化

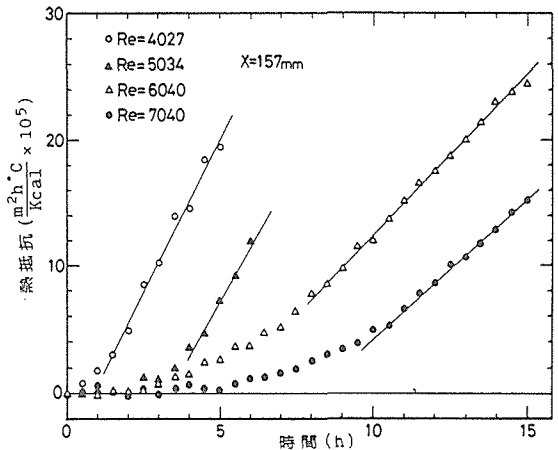


図 6 熱抵抗変化の Re 数依存性

度変化を $Re=5500$ の場合について示したものである。ここで $Re=UmD/\nu$ はテスト部入口で定義したレイノルズ数であり、 Um は平均流速、 D は管内径、 ν は動粘性係数である。本実験は等熱流束加熱であり、析出量の増加に伴い壁面温度は上昇することになる。図より、実験開始から数時間初期温度を使った後に壁面温度はほぼ直線的に増加するようになることが分る。また、テスト部下流ほど短時間で立ち上がり勾配も大きくなっている。これらの傾向は他の Re 数でも同様に見られた。

図 6 に現象の Re 数依存性を示す。測定位置は加熱開始点より 157 mm の所である。縦軸は温度変化を熱流束で除した値、即ち熱抵抗の形で示してあり、異った Re 数に対する比較が可能である。図より Re 数が小さいほど実験開始後短時間で熱抵抗が増加し始めることが分る。また、いずれの Re 数においても時間の経過と共に直線的な増加傾向を示すようになる。図中の実線は、ほぼ直線的と見なし得るようになってからのデータ点に回帰直線を当てはめたものである。析出した $CaCO_3$ の実効的な熱伝導率が一定であるとした場合、熱抵抗は測定位置における析出量と 1 対 1 に対応付けられることになり、熱抵抗の時間変化率は析出速度を意味することになる。これにより図 5, 6 の結果は、析出挙動が 2 段階に分けられることを示している。即ち、実験開始直後に見られる熱抵抗増加を伴わない“待ち時間”の後に、析出速度が一定となる定常的な状態に移行する。

図 7 に、一定と見なし得るようになった後の析出速度を Re 数に対して示した。データにバラツキはあるが、析出速度は Re 数増加に対して明らかに減少傾向にあることが分る。また下流ほど析出速度は大きくなっている。

図 8 に、析出速度のテスト部入口過飽和度に対する依存性を示す。このような結果は、本実験のように任意の過飽和度を設定することが可能になって初めて得られるものである。図より、入口過飽和度の増加が顕著な析出速度の増加をもたらすことが分る。このことは、過飽和度の厳密な検討を行っていない従来の多くの実験では、得られた結果の有用性が低いことを意味している。

図 9 に実験終了時の析出量分布を示す。実験時間は 20 時間である。従来、このような析出物質の定量的な測定は行われておらず、わずかに析出層の厚さを測定した例が在るだけである。本研究では、希塩酸により析出した $CaCO_3$ を溶解させる方法を用いることにより局所量の絶対値の測

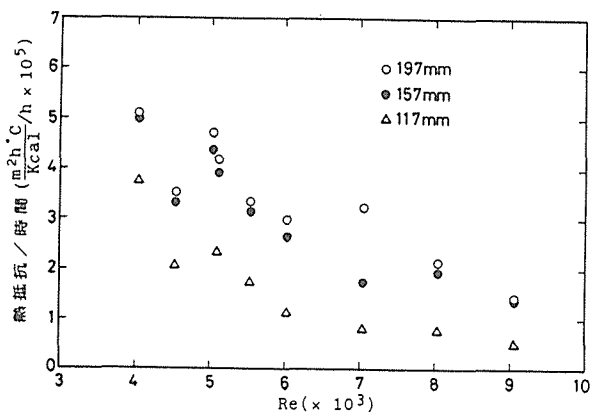


図 7 析出速度の Re 数依存性

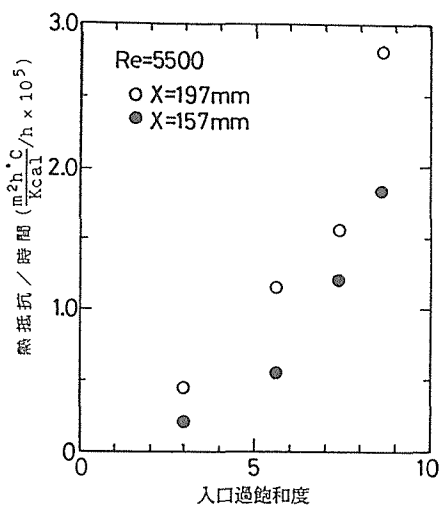


図 8 析出速度の過飽和度依存性

定を可能にした。析出量は下流に行くに従い増加しているが、これは図5で示した2つの効果を反映したものである。即ち、下流ほど待ち時間が短く析出速度が増加することから最終的な析出量は図のような分布形状となる。またRe数が大きいほど析出量が少なくなっているが、これは図6,7で示したRe数依存性による。

以上の実験事実物理的考察を加えると共に、より一般的な析出現象へのアプローチを目指し、本研究では析出挙動の

モデル化を行い、それを通して解析的な検討を試みた。モデル化に当り、図5,6に示した結果に基づき析出挙動を待ち時間領域と析出速度一定領域の2領域に分けて考えた。そして、前者は清浄な壁面への結晶核生成とその成長過程であり、壁面が完全に結晶で覆われた後に各種成分の拡散と表面での析出反応に支配される後者の定常状態に移行するとした。その結果、析出速度の過飽和度依存性については定性的な一致を示し、待ち時間と析出速度の流れ方向への変化については流れ方向への温度上昇に伴う核生成速度や過飽和度の増大によって説明し得る可能性のあることが分った。しかし定量的には差異が認められ、特に析出量の分布は図9に示した実験事実とはかなり異なったものとなった。この大きな要因として、待ち時間中に壁面で生じている現象を適切に評価し切れていないことが考えられた。即ち、解析では流体中から固体壁面への核生成機構として気体中での液滴の不均一核凝縮理論をそのまま適用したが、両者に同一の定式化が可能か否かは現在でも未解決である。しかし、待ち時間の存在自体はCaCO₃以外の物質を用いた実験でも確認されており⁴⁾、流体中からの壁面析出に共通の現象であると共に、その後の一連の析出挙動にも大きな影響を与えるものである。この点に関し、現状では解析的な面からの検討には限界があり壁面の微視的観察などの実験を通しての検討から始める必要がある。

また本解析では、待ち時間の後の定常的な過程は通常の物質移動理論に基づいて取扱いをしたが、このようなモデルは図6,7に示した析出挙動のRe数依存性を説明することはできない。このようなRe数依存性に関しては過去にも幾つか実験が行われており(ただし本実験のように析出速度を測定している例は少なく、大半は実験開始後のある時刻における全析出量に基く議論である。また、前述のように実験中の過飽和度の問題に伴う曖昧さが結果に含まれることは否定できないが)、それによると析出量がRe数と共に減少するという本実験と同様の結果を報告している例が多い^{5),6)}。その原因として、一度析出した物質が流体中に再飛散するためであるとの見地から説明が試みられている。しかし、壁面での観察事実に基づいての議論ではなく、その正当性については疑問の余地がある。以上、解析を通しての検討により、析出現象を解明するためには析出が生じている壁面の微視的観察による事実の把握が必要となった。しかし、この種の実験は過去にほとんど試みられていない。そこで本研究では壁面可視化用の装置を作成し、微視的な観察によってどの程度析出現象解明に有益な情報を得ることができるのかを確認してみた。

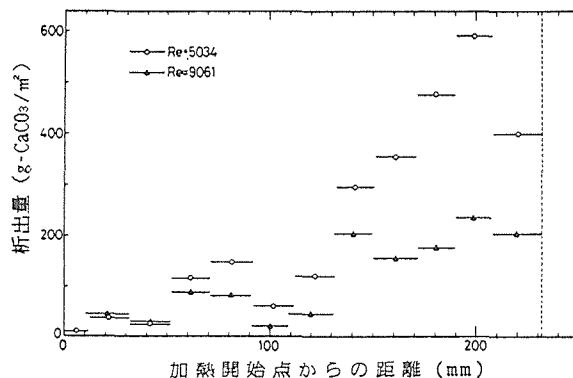


図9 析出量分布

4. 可視化実験

図10に可視化実験に用いたテスト部の断面図を示す。流路形状は16 mm×5 mmの矩形である。

光学的測定を可能にするため片側のみを加熱面とし、対向壁はアクリル製とした。加熱ブロックは銅製であるが、腐食を避けるため上面に厚さ1 mmのステンレス薄板をハンダで接合してある。加熱部の長さは500 mmである。このテスト部を図2の実験系に取り付け実験を行い、壁面の様子を最高倍率128倍の金属顕微鏡で観察した。壁面の時間変化の様子を図11 a)~i)に示す。流路高さ基準のRe数5,000、撮影時倍率30倍、撮影位置は加熱開始点から180 mmである。図より、実験開始から1~1.5時間後には壁面上の各所に微細な結晶が生成している様子を判別できる。それらは独立に成長し次第に壁面を埋めてゆき、5時間後にはかなりの部分が結晶で覆われている。以上の観察事実から、析出現象は基本的には先の解析と同様の過程をたどることが分るが、壁面上の結晶個数は解析での予測値に比べはるかに少ないようである。この点が解析との不一致の要因の一つであろう。また、この実験では現象のRe数依存性に関して次の様なことを試みた。実験開始から5時間後の壁面の状態を観察しつつRe数を5,000から12,500まで増加させてみたが、結晶の状態に変化は見られず流体に再飛散する事実は認められなかった。従って、限られた条件下での実験ではあるが、Re数依存性に

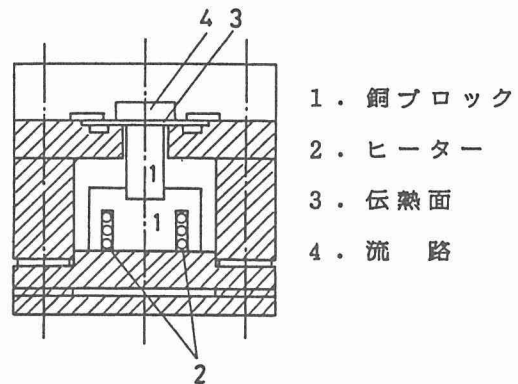


図10 可視化実験用テスト部

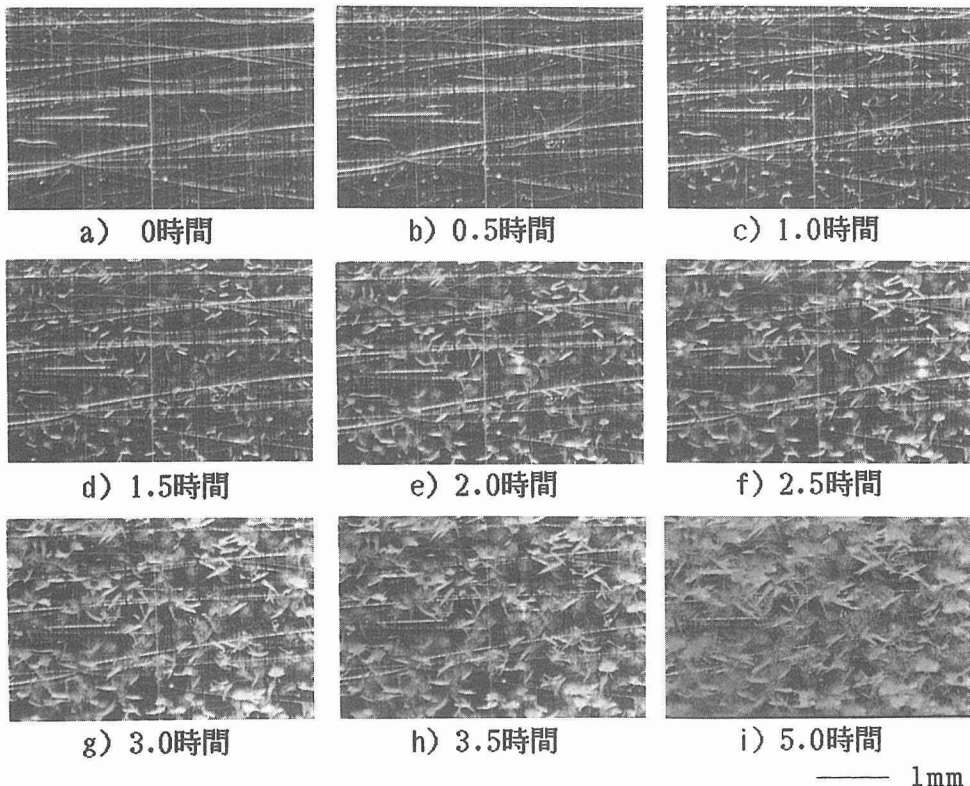


図11 析出状態の時間変化

ついて従来言われている機構とは全く異質の原因が関与している可能性もある。

以上、予備的な実験ではあったが壁面での微視的観察は析出機構解明の有力な手段となることが確認できた。今後、より高精度な実験により検討を進めてゆく予定である。

5. あ と が き

多成分流体からの壁面析出現象を解明するため、その典型的な一例である炭酸塩溶液からの炭酸カルシウムの高温壁面への析出現象を取り上げ実験的な検討を行った。実験に先立ち、従来より困難な問題であった任意の過飽和状態を長時間安定に維持することを可能にする実験系を確立した。この実験系を用いて等熱流束加熱された円管内乱流からの析出実験を行い、析出挙動が待ち時間領域と定常的な析出量増加領域の2段階に分けられることを確認した。さらにRe数の減少と共に、また下流側ほど待ち時間は短くなり析出速度は増大することが分った。析出速度は溶液過飽和度によっても顕著な影響を受けることを明らかにした。また、可視化用の装置により微視的観察の予備実験を行い、この実験が析出機構解明に有力な情報をもたらすことを確認した。

参 考 文 献

- 1) Nancollas, G. H. and Reddy, M. M.: J. Colloid Interface Sci., **37** (1971), p. 824.
- 2) Wiechers, H. N. S. et al.: Water Research, **9** (1975), p. 835.
- 3) Morse, R. W. and Knudsen, J. G.: Canadian J. Chem. Eng., **55** (1977), p. 272.
- 4) Ritter, R. B.: J. Heat Transfer, **105** (1983), p. 374.
- 5) Watkinson, A. P. and Martinez, O.: J. Heat Transfer, **97**, (1974), p. 504.
- 6) Sutor, J. W. et al.: Canadian J. Chem. Eng., **55** (1977), p. 374.