

気液固系混相流における物質移動特性

— 石炭直接液化のコールドモデルとして —

幡手 泰雄・田尻 秀一・泊 康弘
碓 醇・羽野 忠*
(受理 昭和62年5月30日)

MASS TRANSFER CHARACTERISTICS IN GAS-LIQUID-SOLIDS MULTI-PHASE FLOW — A cold model experiment of direct coal liquefaction —

Yasuo HATATE, Shyuichi TAJIRI, Yasuhiro TOMARI
Atsushi IKARI and Tadashi HANO*

For development of the analysis and design of a direct coal liquefaction process, the characteristics of flow, heat transfer and mass transfer in the preheater section, which plays an important role for coal dissolution, should be clarified. "Hot" experiments at high temperatures up to about 500°C and high pressures from 100 to 200 atm are desirable for this purpose. However, at the present time, no experimental information except for plant data is available due to extreme difficulty in carrying out the experiments under such critical conditions.

In the present study, the mass transfer characteristics in gas-liquid-solids multi-phase flow-predominant in the coal liquefaction process were investigated using a "Cold" model, i. e., an air-water-fine glass beads system at the normal temperature and atmospheric pressure in place of a hydrogen-oil-coal particles system in the high temperatures and high pressures. The volumetric coefficients were measured under the conditions of gas velocity = 50–800 cm/s, slurry velocity = 20–100 cm/s and solid particles concentration in slurry = 0–30 wt% using a 1.5 cm i.d. horizontal tube.

The following results were obtained:

- (1) Linear increases in the volumetric coefficient were observed with increasing gas and liquid velocities.
- (2) Smaller volumetric coefficients in the gas-liquid-solids multiphase were more obvious than those in the gas-liquid two-phase flow in most experimental conditions, except for a few conditions of gas velocities below 100 cm/s.
- (3) Increasing solids concentrations in slurry up to 30 wt% made considerable decreases in the volumetric coefficient for a slurry velocity of 50 cm/s, but almost no change in the volumetric coefficient for a slurry velocity of 100 cm/s.

緒 言

気液固系混相流は多くの工業的プロセスで現れる流

れの形態であり、最近のバイオテクノロジーの発展によりバイオリクターとしての見地から懸濁気泡塔や三相流動層に関する研究がかなり活発に行われてきている。^{1,2)}しかしながら、気体、スラリー共に比較的早い流速を持つ混相流に関する研究報告は少ない。加藤

*大分大学工学部化学環境工学科, 870-11 大分市旦野原700

ら⁶⁾、吉田ら⁷⁾及び著者ら^{2,3,4)}がガスホールドアップ、混合特性、圧損及び伝熱特性について基礎的な研究を行っているに過ぎない。これらの研究は、石炭直接液化プロセスの予熱部(管)のコールドモデルとして計画されたものである。石炭直接液化プラントの予熱部は、石炭微粒子、液化油及び水素を管内で約100~200気圧で混合しつつ約450°C迄昇温させて、石炭の大部分を液化させるところである。石炭液化プロセスは、既にパイロットスケールでの操作が行われているが、気液固系混相流に関する基礎的研究が乏しいために、予熱管の設計及び操作条件の設定は、試行錯誤で決められている。この様な現状ではコマーシャルスケールの評価が定まらず、早急な基礎的データの蓄積が望まれている。ホットモデルによるデータが殆ど利用できないので、コールドモデルからのデータは、石炭液化プロセスにおける予熱部の解析、評価およびスケールアップを行う場合に極めて重要になる。⁵⁾

本研究は、その様な観点から上述のように気液固系混相流の諸特性を明らかにしてきたが、今回は気液固系混相流の物質移動特性について検討した。

1. 理論 — 容量係数 k_{La} の算出法 —

Fig.1 に水平管内を左から右に向かって流れる気液固系混相流の模式図を示したが、この場合の物質移動として、気相中の物質がスラリー中へ溶解していくプロセスを想定した。具体的には、後述するように、空

気中の酸素が微小ガラスビーズを分散した水スラリーへ溶解する系で実験を行った。図に示す記号を用い、管微小長さ $d\ell$ 間の管内液中酸素について物質収支をとると次の様になる。

$$U_l dC = k_{La} (C_i - C) d\ell \quad (1)$$

これを U_l 及び C_i を一定として積分すると

$$\ln \{(C_i - C_0) / (C_i - C)\} = k_{La} \ell / U_l \quad (2)$$

U_l (液のみの空塔速度) は、 U_L (スラリーの空塔速度) と $U_l = U_L (100 - C_s) / (100 - 0.602C_s)$ の関係があるので、 k_{La} は次式で表される。

$$k_{La} = \ln \{(C_i - C_0) / (C_i - C)\} U_L (100 - C_s) / \{\ell (100 - 0.602C_s)\} \quad (3)$$

従って、水平管のテスト部における各位置の酸素濃度を測定し、 $\ln \{(C_i - C_0) / (C_i - C)\}$ 対 ℓ をプロットすれば直線関係が得られ、 U_L は既知であるから k_{La} を求めることができる。

なお、界面酸素濃度 C_i は、760 mmHg における純水中の飽和溶存酸素量文献値 (25°C, $O_2 = 8.11 \text{ mg/l}$) を水平管テスト部の中央の圧力で補正した値を用いた。

2. 実験

2.1 溶存酸素濃度の測定法

ウインクラージ化ナトリウム変法により溶存酸素濃度を求めた。

2.1.1 原理

硫酸マンガ溶液及びアルカリ性よう化カリウム—

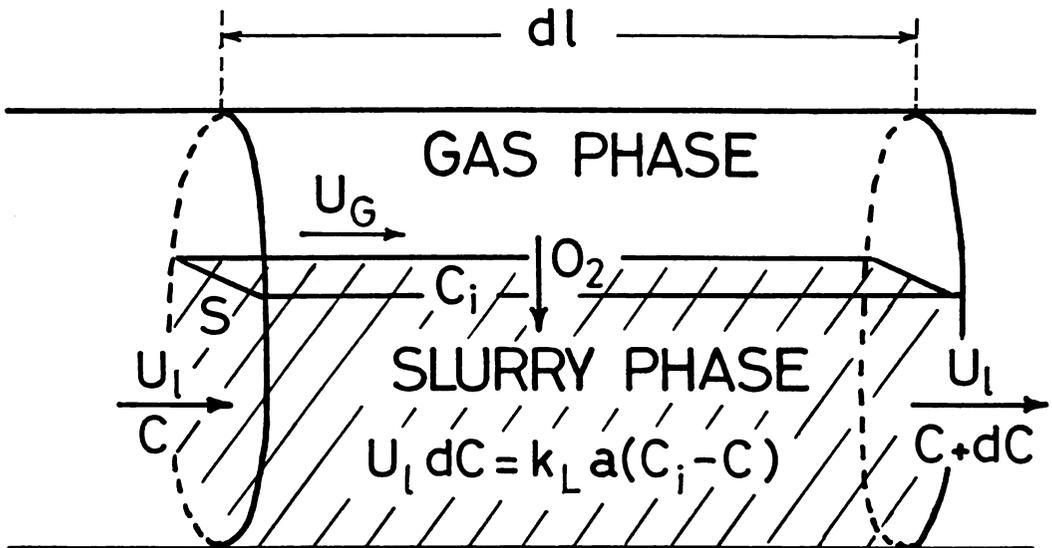


Fig.1 A schematic model of mass transfer from gas phase to liquid phase in multi-phase flow

アジ化ナトリウム溶液（アジ化ナトリウムを添加して亜硝酸イオンの妨害を防ぐ）を加えて生じる水酸化第一マンガンが溶存酸素によって酸化されて水酸化第二マンガンになる。これに硫酸を加えて酸性にすると、溶存酸素量に相当するよう素を遊離する。これをチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶存酸素を定量する方法である。

2. 1. 2 操 作

1) 試料水採取 水平管のサンプリング部に取り付けたゴム管をフランピンの底に入れ、手早く気泡の生じない様にしてフランピンの底より流し込み、フランピンの25~50%程度の試料水を溢れさせてから静かにゴム管を抜き取り採水した。

2) 定着 試料水採取操作に従って、フランピンに検水を満たし、これに硫酸マンガン溶液1mlとアルカリ性よう化カリウム-アジ化ナトリウム溶液1mlを検水中にピペットの先端を挿入して手早く加え、ただちにフランピン中に空気が残らない様に密栓した。

ついで、数回連続転倒して生成した水酸化第一マンガンの沈澱が、瓶全体に及ぶように十分に混合した。しばらく静置し、沈澱が沈降してきたら再び連続転倒して混合し、静置した。ついで沈澱が沈降し、検水の上澄み液が全体の2/3程度になったらフランピンを静かに開栓し、瓶の首に沿って硫酸1mlを加えて再び密栓し、数回連続転倒して、溶存酸素量に対するよう素を遊離させた。

3) 滴定 次にフランピンから検水を三角フラスコに取り、N/40チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、液

の黄色が薄くなったら、指示薬としてでんぷん溶液3mlを加え、液の青色が消えるまで滴定した。次式によって溶存酸素量を算出した。なお次式中の V_1 は、気液固系混相流においては各サンプルごとにガラスビーズを乾燥させ、質量を秤り体積を求め、フランピンの体積から引き求めた。

$$C = 0.2af (V_1/V_2) (1000/(V_1 - R))$$

C : 溶存酸素量 [mg/l]

a : 滴定に要したN/40チオ硫酸ナトリウム溶液量 [ml]

f : N= /40チオ硫酸ナトリウム溶液ファクター [-]

V_1 : 全検水量 [ml]

V_2 : 滴定に要するのに分取した検水量 [ml]

R : 検水に添加した試薬量 [ml]

2. 2 実験装置及び操作

2. 2. 1 実験装置

Fig. 2 に実験装置の概略を示す。

水平管は、助走部、テスト部及びそれ以降の輸送管より構成されている。水平管として内径15mm、外径25mmの亚克力パイプを使用した。助走部は、長さ1mであり、その後テスト部にはいる。テスト部は長さ3.5mであり、図に示した様に1m間隔及び50cm間隔で計5箇所サンプリング用ゴム管をとりつけている。これらより試料水または試料用スラリーを採取する。その後、U字管を通り、4.5mの輸送管を経て、気液分離槽及び排出用タンクへ至る。

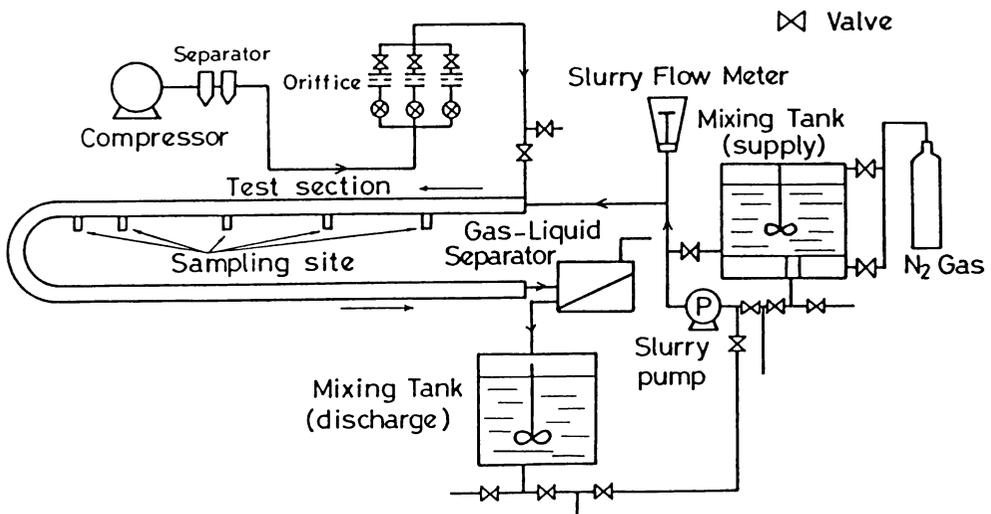


Fig. 2 Experimental apparatus

2.2.2 実験操作

気体として空気、液体として水道水、固体として平均径 $60\mu\text{m}$ のほぼ単分散のガラスビーズを用いた。空気はコンプレッサーより供給され、エアフィルター、エアオイルセパレーターによって、塵、水分、油分などの不純物を除去した後、オリフィスによって所定のガス流量に調節され塔内へ送り込まれる。水またはスラリーは、初め、供給用攪はん槽中空素でバブリングし、溶存酸素濃度を低下させた。供給用攪はん槽は、二重底部に分散板(50cm×50cm)を有しており、分散板には、1mmの穴を80個開け、ここから空素を液中へバブリングした。この時、槽内液と空素との混合をよくするために、さらに攪はん翼を高速で回転させた。攪はん槽内の水の溶存酸素濃度を低下させた後、底部からの置換用空素の供給を止めた。次に攪はん槽内の液が空気と接触するのを防ぐために、攪はん槽上部からスラリー流速より過剰な流速で空素を供給しつつ、スラリーポンプでスラリーを供給した。スラリーフローメーターで所定の流量に調節された後、水平管へ送り込んだ。T字管部で混合されたスラリーと空気は助走部、テスト部、輸送管を通過し、気液分離槽に排出され、ここで空気とスラリーは分離されスラリーのみが攪はん槽へと回収された。スラリー流速、ガス流速ともに定常に達した後、5箇所のカンプリング管より試料を採取し、ウインクラアジ化ナトリウム変

法により溶存酸素濃度を測定し、容量係数を算出した。

本実験操作条件は次の通りである。

ガス速度=50~800 cm/s

スラリー速度=20~100 cm/s

スラリー中の固体粒子濃度=0~30 wt%

3. 実験結果及び考察

3.1 溶存酸素濃度の水平管内分布

Fig. 3に溶存酸素濃度 C の管内分布の代表例を示す。ここで横軸 l は、水平管テスト部の最初のカンプリング管からの距離を表している。図より、水平管内液中の溶存酸素濃度 C は、距離 l と共に大きくなっていくことが分かる。次に、得られた溶存酸素濃度の実測値を $\ln |(C_l - C_0)/(C_l - C)|$ に整理し、距離 l に対してプロットした。結果をFig. 4に示す。図から明らかなように、これらは予想された通り直線関係にあり、直線の傾きから容量係数 $k_L a$ を求める事ができる。

3.2 気液系における液速度及びガス速度の容量係数に及ぼす影響

Figs. 5及び6に液速度及びガス速度の容量係数に及ぼす影響を示した。図より容量係数は、液速度及びガス速度の増加に伴いほぼ直線的に増加することがわかった。

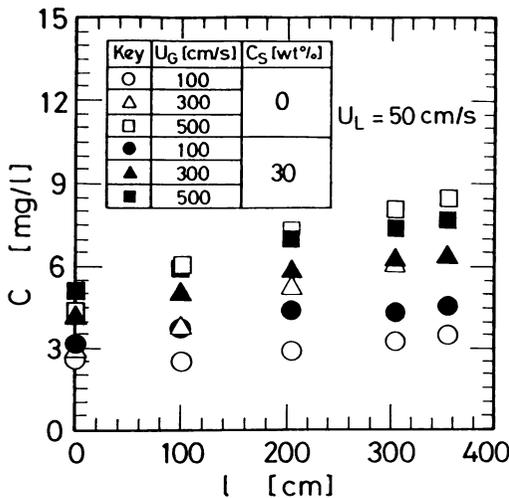


Fig. 3 Measurements of longitudinal distributions of dissolved oxygen concentration under representative operating conditions

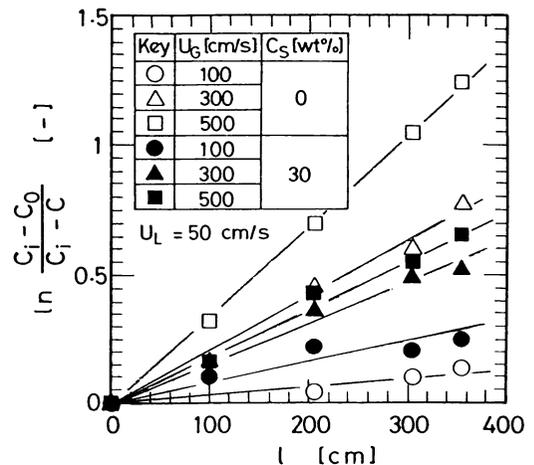


Fig. 4 Inspection of Eq.(3) for longitudinal distributions of oxygen concentration

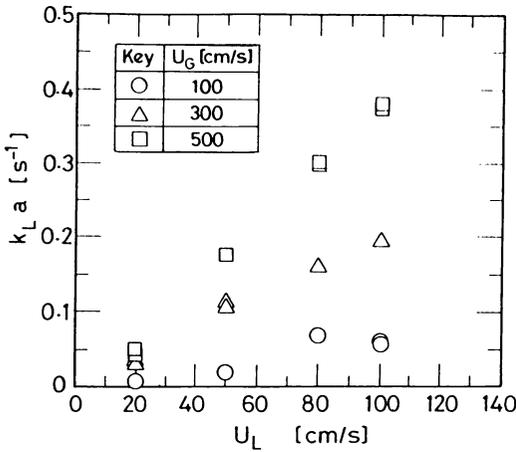


Fig. 5 Effect of gas velocity on volumetric coefficient in gas-liquid two-phase flow

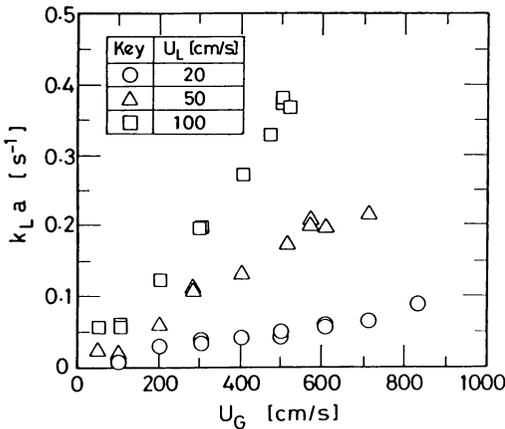


Fig. 6 Effect of liquid velocity on volumetric coefficient in gas-liquid two-phase flow

3. 3 液速度及びガス速度の容量係数に及ぼす影響

Figs. 7 及び 8 に固体粒子濃度 30 wt% のスラリーを、それぞれスラリー流速 50 cm/s とした場合の、ガス速度の容量係数に及ぼす影響を示した。図中には同じ液速度（それぞれ 50 cm/s 及び 100 cm/s）の、固体粒子を含まない場合（気液系）についても示した。両図より、気液系と同様に容量係数はガス速度、液速度の増加に伴い増加することがわかる。また、2 相流と比べてみると、ガス速度が 100 cm/s 以下の領域において少量のデータに例外が見受けられるが、一般に 3 相流の容量係数が幾分小さくなっていることが分かる。特に、Fig. 7 に示したように液速度 50 cm/s では、

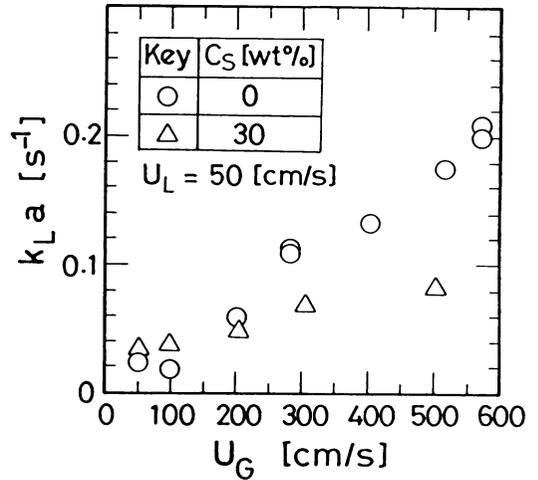


Fig. 7 Effect of gas velocity on volumetric coefficient in gas-liquid-solid three-phase flow ($U_L = 50$ cm/s)

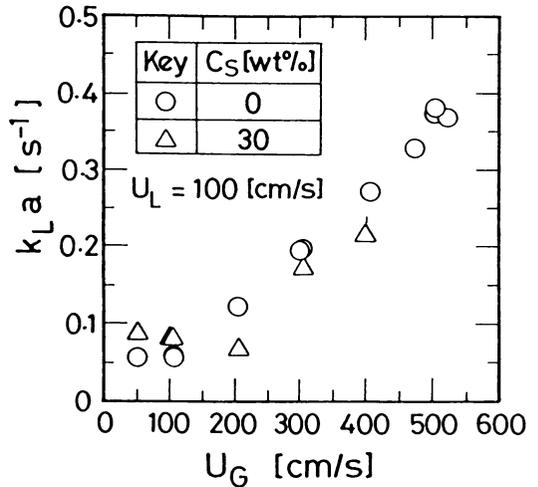


Fig. 8 Effect of gas velocity on volumetric coefficient in gas-liquid-solid three-phase flow ($U_L = 100$ cm/s)

ガス速度の増加に伴い容量係数に気液と気液固系混相流で大きな差が出てくるのが分かる。これは、混合状態に対する固体粒子の混入効果が液速度が小さい時に大きく現れるためと考えられる。

3. 4 スラリー濃度の容量係数に及ぼす影響

Figs. 9 及び 10 にスラリー濃度の容量係数に及ぼす影響を、ガス速度 300 cm/s 一定とし、それぞれ $U_L =$

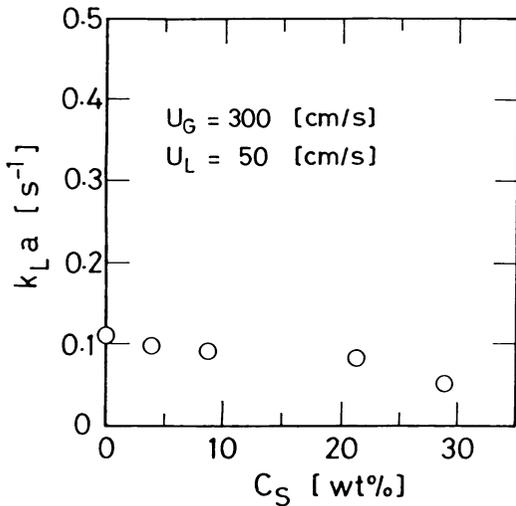


Fig. 9 Effect of solid particles concentration on volumetric coefficient ($U_L=50$ cm/s)

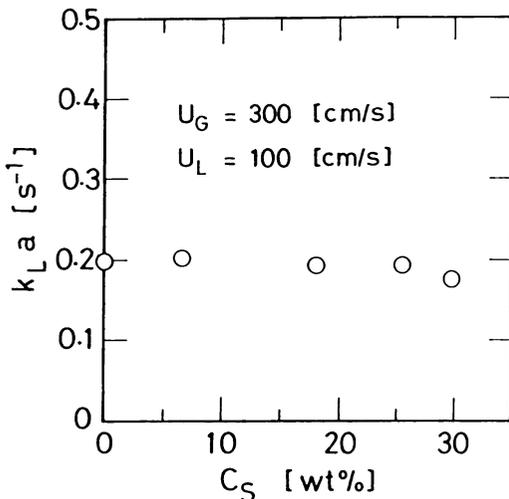


Fig. 10 Effect of solid particles concentration on volumetric coefficient ($U_L=100$ cm/s)

50 cm/s 及び 100 cm/s について示す。前図からも想像される通り液速度 100 cm/s の場合、濃度が増加しても容量係数は、ほぼ一定である。液速度 50 cm/s では、濃度が増加するに伴って容量係数が減少していることが解る。

結 言

水平管における気液固系混相流の液側容量係数を、

種々の操作条件において測定し、以下の結果を得た。

1. 本実験条件の大部分の範囲で得られた容量係数は、ガス速度、液速度の増加に伴いほぼ直線的に増加した。
2. ガス速度が 100 cm/s 以下の領域では、気液固系混相流の容量係数が気液系混相流のそれより大きい場合が観測され、今後の検討課題を残したが、100 cm/s 以上のガス速度の領域では多くの類例（例えば、懸濁気泡塔や三相流動層のデータ）から予想されるように、気液固系混相流の方が小さい容量係数を示す事が確認された。
3. スラリー速度 50 cm/s では、固体粒子濃度が増加すると容量係数が明確に減少するが、スラリー速度 100 cm/s では、固体粒子濃度 30 wt% までは固体粒子濃度の増加に伴う容量係数の大きな変化は見られなかった。

謝 辞

本研究の一部は日本証券奨学財団助成金によった。記して謝意を表する。

Nomenclature

- C = oxygen concentration in water at a distance l
[mol/cm³]
- C_i = oxygen concentration at interface between gas and liquid
[mol/cm³]
- C_o = oxygen concentration in water at $l=0$
[mol/cm³]
- C_s = solid particles concentration in slurry [wt%]
- k_{La} = volumetric coefficient [s⁻¹]
- U_L = slurry superficial velocity
(or liquid velocity for $C_s=0$) [cm/s]
- U_l = superficial velocity of liquid alone
 $U_l = U_L \times (100 - C_s) / (100 - 0.602C_s)$ [cm/s]
- S = cross sectional area of tube [cm²]

Literature cited

- 1) Decker, W. D., K. Nguyen-tien, A. Schumpe, and Y. Seremen : *Biotech. Bioeng.*, **24**, 461 (1982)
- 2) Hatate, Y., C. J. Louch and C. Y. Wen : *AIChE Symp. Ser.*, NO. 202, Vol. **77**, 11 (1981)
- 3) Hatate, Y., H. Nomura, T. Fujita, S. Tajiri, N. Hidaka and A. Ikari : *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 56 (1986)

-
- 4) Hatate, Y., H. Nomura, T. Fujita, S. Tajiri and A. Ikari : *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 330 (1986)
- 5) Hatate, Y., S. Tajiri, T. Fujita, T. Fukumoto, A. Ikari and T. Hano : *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, submitted to (1987)
- 6) Kago, T., T. Saruwatari, M. Kashima, S. Morooka and Y. Kato: *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 125 (1986)
- 7) Kitahara, H. and K. Yoshida: *Proc. of World Congress III of Chem. Eng.*, vol, **2**, 368 (1986)
- 8) Sada, E., H. Kumazawa, C. Lee and N. Fujiwara: *Ind. Eng. Chem. P. D. D.*, **24**, 255 (1985)