

超微粉流動層

Ultra-fine Particle Fluidized Bed

郷 龍夫、加藤 邦夫
富山国際大学、群馬大学名誉教授
Tatsuo Go, Kunio Kato

Toyama University of International Studies, Gunma University Professor Emeritus

要旨

気相流動層においては、 $40\mu\text{m}$ 以下の微粒子は難流動性で、流動層には不適當な粒子とされてきた。このような微粒子の流動化について、数 μm 程度の微粒子についてはその付着凝集性を利用して、粉粒流動層がある。この粉粒流動層では、数 $100\mu\text{m}$ 程度の媒体粒子をガスで流動化しているところに、数 μm 程度の微粒子を連続供給し、媒体粒子と共に流動化させる方法である。しかし、供給された微粒子は媒体粒子に付着して流動化するので、付着性の強い微粒子ほど滞留時間が長くなる。このため、 $1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子になると、この微粒子ホールドアップ量が時間と共に上昇し、均一な流動化はしなくなる。

このように、 $1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子は著しい付着性、凝集性があり、このため、通常の気相流動層での流動化が困難とされてきた。しかし、この超微粉を気相中で篩で篩っただけの粉体であっても、その篩の目開きが適當であれば、超微粒子の著しい付着性、凝集性により流動層内で緩い凝集粒が維持され、これに超微粒子が付着捕集されることで、安定した流動状態を保持できる。飛び出し粒子も著しく少ない。これは粉粒流動層におけるメカニズムと全く同じである。

ABSTRACT

In fluidized beds of gas-solid systems, fine particles with a diameter of $40\mu\text{m}$ or less are difficult to fluidize, and have been made into unsuitable particles at the fluidization. About fluidization of such fine particles, there is a powder-particle fluidized bed to fine particles with a diameter of several μm using their adhesive coherence. In this powder-particle fluidized bed, it is the method of making fine particles of several μm fluidize with coarse particles of hundreds μm at the bed which is fluidizing coarse

particles by gas, and carrying out continuous feed of fine particles. However, since the supplied fine particles adhere to coarse particles and are fluidized, in finer particles with stronger adhesiveness, the residence time becomes longer. For this sake, in ultra-fine particles finer than $1\mu\text{m}$, the hold-up of fine particles increases with time, then the homogeneously fluidized state stops.

Thus, ultra-fine particles with a diameter less than $1\mu\text{m}$ have remarkable adhesion and cohesion, for this reason, these fluidization in the usual gas-solid fluidized bed has been made difficult. However, even though the powder of these ultra-fine particles which are only passed through the sieve in the gas phase is used, if the aperture size of the sieve is adequate, the loose agglomerates in the fluidized bed will be maintained by the striking adhesion and cohesion of ultra-fine particles, besides the ultra-fine particles adhere to these agglomerates and are collected, as a result the stable fluidization state can be held. Besides it shows remarkably little amount of the elutriation particles. This is completely the same as the mechanism in a powder-particle fluidized bed.

緒言

気相流動層においては、 $50\sim 150\mu\text{m}$ 程度の粒子を流動化すると、極めて均一な流動化状態となるので、広く利用されてきた。しかるに、粒子はその粒径が小さくなるほど付着性や凝集性が強くなるため、 $40\mu\text{m}$ 以下の微粒子は難流動性で、流動層には不適當な粒子とされてきた。(Geldart, D., 1973)

このような微粒子の流動化について、特殊な方法として、流動層全体を機械的に振動させて微粒子を流動化させる振動流動層がある。しかし、装置全体を振動させることから、小型の流動層に限られ、 1000°C 前後の高温反応流動層や爆発性、有毒性ガスの使用に対しては適用が困難で、工業的な利用が限定される。

一方、通常の流動層において、数 μm 程度の微粒子についてはその付着凝集性を利用して、粉粒流動層が本発表者らによって開発された。この粉粒流動層では、数 $100\mu\text{m}$ 程度の媒体粒子をガスで流動化しているところに、数 μm 程度の微粒子を連続供給し、媒体粒子と共に流動化させる方法である。これに関しては多くの発表がある。(例えば、Kato, K. et al., 1989~2001)

このように粉粒流動層は微粒子を流動化する方法であるが、粉粒流動層においては、供給された微粒子は媒体粒子に付着して流動化するので、付着性の強い微粒子ほど滞留時間が長くなる。(例えば、Kato, K. et al., 2000, Fig.10 参照。)

このため、微粒子が $1\mu\text{m}$ 以下となると、この微粒子ホールドアップ量が時間と共に上昇し、均一な流動化はしなくなる。そこで、微粒子の流動化に関して、粉粒流動層でも安定して流動化できない $1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子の流動化方法が必要である。

1. 実験方法

流動層は、底部に分散版を有す内径 154mm、高さ 1200mm の透明アクリル製円筒管、および、同じく底部に分散版を有す内径 155mm、高さ 1200mm の SUS 製円筒管で、後者については外熱加熱ができ、かつ、流動化ガスの予熱器を有す。

流動化する $1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子として、BET 粒径 $0.18\mu\text{m}$ (BET 比表面積 $8.0\text{m}^2/\text{g}$) の二酸化チタン、および、さらに粒径の小さい粒子として、BET 粒径 $0.03\mu\text{m}$ (BET 比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$) の二酸化チタンを用いた。

飛び出し粉体量は、バグフィルターでの捕集、および、流動層内の粉体量を秤量することで求めた。

2. 結果と考察

微粒子が分散した一次粒子で存在したとしてこれが流動化すれば、微粒子の終末速度は極端に低く、従って空塔基準のガス速度も極端に低くなり、生産性の高い装置の運転は不可能である。しかし、実際は、微粒子は粒径が小さくなるほど付着凝集性が強くなり、微粒子は流動層ではチャネリングを起こして流動化が困難である。しかし、振動流動層においては、逆にこの性質の働きにより流動化をさせている。すなわち、流動層全体を機械的に適当な条件で振動することで、微粒子はガス流中で凝集した二次粒子を形成し、これが流動化していることが観察される。(中央化工機製 VUA-10 型振動流動層を使用。)

特に $1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子では、この粒子間の付着凝集力が極端に強く、単一の分散粒子で存在するよりは凝集群となる方が安定である。通常の流動層においても、この性質を利用して超微粒子を流動化できることを見出した。

すなわち、 $1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子を気相中で目開き 4mm 以下の適当な寸法、望ましくは目開き 2~1mm の篩で篩った粉体を分散板上のガス流中に供給することで、安定して超微粒子が流動化することを見出した。

これは超微粒子が凝集し易いため、これを篩で篩うことにより平均粒径 $300\mu\text{m}$ 前後の見掛け二次凝集粒が形成され、これが流動層内で保持されるためである。より大きな凝集粒子同士が付着し、さらに大きな粒子に成長して行く現象は見られない。これは、大きな粒子同士はその付着力が流動運動に比し小さいため、結び付くよりは壊れ易いためである。そして、より大きな凝集粒は壊れ易く、実際、壊れるが、それが小さな見掛け粒子になると強度的に強固になるので壊れにくくなり、二次凝集粒が維持される。一方、見掛け上小さな粒子も存在するが、その滞留時間はそれが層内を通過すると考えた理論滞留時間よりも極端に大きな値となる。これは粉粒流動層における微粒子と媒体粗粒子の関係と同じで、大きな凝集粒子が媒体粒子として安定した流動層を形成し、付着性の強い微粒子が媒体粒子表面上で付着捕集されるためと考えられる。このため、ガスに同伴する粒子の飛び出し量は、理論的に考えられる量に比べ、著しく低く抑えられる。

これを以下の実験結果で示す。

実験結果 1

超微粉として BET 粒径 $0.18 \mu\text{m}$ の二酸化チタンを、大気中で目開き 1.2mm の篩を通すことで緩い凝集粉を得た。この凝集粉の見掛け粒度分布を表 1 に示す。見掛け平均粒径 d_h は $250 \mu\text{m}$ であるが、単に篩を通しただけで生じた緩い凝集粉のため、測定においてタップ回数および強度を増せば、その分布は徐々に細かい側に変化する。しかし、条件を一定にすれば十分な再現性が得られる。

Aperture Size of Sieve [mm]	Weight Fraction [-]
1.00~1.19	0.04
0.59~1.00	0.12
0.42~0.59	0.18
0.25~0.42	0.37
0.25 or less	0.29
Total	1.00

Table 1 Agglomerate Size Distribution

この凝集粉 3kg を、標準状態換算 $10\text{m}^3/\text{h}$ の常温の窒素ガスを流した分散板を有す内径 155mm の円筒管に供給すると流動層を形成した。流動状態は安定で、 5h 経過してもその状態に変化はなかった。時間当たりの平均飛び出し量は $30\text{g}/\text{h}$ であった。

比較実験結果 1

実験結果 1 と同じ超微粉 3kg を、篩を通す前処理をせず、直接、実験結果 1 と同条件の円筒管の窒素ガス流中に供給した。超微粉は部分的にしか流動化せず、数分後、チャネリングを起こし流動状態を停止した。

実験結果 2

実験結果 1 と同じく、超微粉として BET 粒径 $0.18 \mu\text{m}$ の二酸化チタン 3kg を、大気中で目開き 1.2mm の篩を通し見掛け平均粒径 $250 \mu\text{m}$ の凝集粉を得た。この白色粉体を標準状態換算 $5\text{m}^3/\text{h}$ の水素ガスを流した分散板を有す内径 155mm の円筒管に供給し、層内温度を 900°C に維持した。 5h 経過後、冷却し凝集粉を取り出すと、一様に黒く還元され、流動層内が均一に維持されていたことが分かった。

この凝集粉を解砕すると、BET 粒径 $0.18 \mu\text{m}$ (BET 比表面積 $8.0\text{m}^2/\text{g}$) の黒色の超微粉が得られた。

比較実験結果 2

実験結果 2 と同じ超微粉 3kg を、篩を通す前処理をせず、直接、実験結果 2 と同条件の円筒管の水素ガス流中に供給した。 5h 経過後、冷却し円筒管内を観察すると、チャネリングによる吹き抜けのラットホールがあり、その内表面のみが黒く還元されているだけで、バルクは白色粉体のままで還元されていなかった。

実験結果 3

超微粉として BET 粒径 $0.03\ \mu\text{m}$ の二酸化チタン 3kg を、大気中で目開き 1.2mm の篩を通し見掛け平均粒径 $300\ \mu\text{m}$ の凝集粉を得た。この白色粉体を標準状態換算 $6\text{m}^3/\text{h}$ の水素ガスを流した分散板を有す内径 155mm の円筒管に供給し、層内温度を 700°C に維持した。5h 経過後、冷却し凝集粒を取り出すと、一様に黒く還元され、流動層内が均一に維持されていたことが分かった。

$1\ \mu\text{m}$ 以下の超微粒子は著しい付着性、凝集性があり、このため、通常の流動層での流動化が困難とされてきた。しかし、このように超微粉を篩に通しただけの緩い凝集粒であっても、適当な凝集粒径にすれば、超微粒子の著しい付着性、凝集性により流動層内で顆粒が維持され、安定した流動状態を保持できる。

気相中で形成された緩い凝集粉であるため、高温の流動層において、焼結による一次粒子径の成長が少ない。従って、得られた製品を解砕することで、元の超微粒子に戻すことが容易である。粒度分布幅の増加も少なくシャープである。

超微粉末を原料粉とし湿式で顆粒を製造し、これを使用すれば、通常の流動層の流動化条件に入るので、流動化することができる。しかし、この方法においては、超微粉末に水又は結合剤を含んだ水を添加して混練し、スラリー又はケーキとし、これを乾燥後、粉碎し、篩分けするか、混練後造粒し乾燥するかして顆粒を製造するため、この工程に伴う設備費、熱エネルギー、労務費等の運転費は大きい。

また、湿式で顆粒を作った場合、粉体性状によっては粒子間距離の短い固い凝集となるため、数百 $^\circ\text{C}$ 以上の流動層においては超微粒子ほど焼結による一次粒子同士の粒成長が著しく、簡単に $1\ \mu\text{m}$ 以上の粒径に成長する。一般に機械的には $1\ \mu\text{m}$ 以下まで粉碎できないので、原料粉が超微粒子であっても、製品を超微粉に戻すことができなくなる。

$1\ \mu\text{m}$ 以下の超微粉を気相中で篩を通すとき、目開き 4mm 以下の適当な寸法、望ましくは 2~1mm の篩で篩い、その全量を通して見掛け平均粒径で $100\sim 500\ \mu\text{m}$ の凝集粒群とする。このとき、目開き 4mm を超える篩では、篩った後、超微粉がまた一体のバルクに戻るので望ましくない。また、篩が 1mm 以下になると、篩網の強度がなくなることと超微粉の目詰まりが著しくなり、量産には向かなくなる。

さらに、超微粉を篩に掛けるとき、この粉体の性状特性を安定させるために、樋型振動篩、円型振動篩または円筒型回転篩を用いて機械的に一定条件で行った方がよい。振動篩においては、篩網上に多数個のボールを置くと、その運動により粉体の篩網の通過を促すことができる。特に円筒回転篩において、その篩網円筒内に多数個のボールを入れると、極めて能率良く凝集粉を得ることができると共に、その粉体性状も安定する。

この凝集粒群を分散板上のガス流に供給すると、この超微粒子からなる凝集粒が安定した流動層を形成する。この状態は、ガス流量の少ない穏やかな流動から、ガス流量を増加して激しい流動状態、および噴流層に至るまで、広い範囲で安定している。

この流動状態は、先の凝集粒の見掛け平均粒径 d_h と見掛け嵩密度 ρ_{app} より計算される最低流動化速度 U_{mf} とガスの空塔速度 U で関係付けられる。

結言

1 μm 以下の超微粒子は著しい付着性、凝集性があり、このため、通常の気相流動層での流動化が困難とされてきた。

しかし、この超微粉を気相中で篩で篩っただけの粉体であっても、その篩の目開きが適当であれば、超微粒子の著しい付着性、凝集性により流動層内で緩い凝集粒が維持され、これに超微粒子が付着捕集されることで、安定した流動状態を保持できる。飛び出し粒子も著しく少ない。これは粉粒流動層におけるメカニズムと全く同じである。

Nomenclature

- d_h : Harmonic mean diameter of agglomerate [μm]
 U : Superficial gas velocity [m/s]
 U_{mf} : Minimum fluidization velocity [m/s]
 ρ_{app} : Apparent bulk density of agglomerate [kg/m^3]

参考文献

- 1) Geldart, D. : "Type of Gas Fluidization", Powder Technol., Vol.7, p.285, 1973
- 2) Kato, K. et al. : Proceedings of 6th International Conference on Fluidization, p.351, Banff, Canada, 1989
- 3) Kato, K. et al. : "Residence Time Distribution of Fine Particles in a Powder-Particle Fluidized Bed", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol.17, p.970, 1991
- 4) Kato, K. et al. : "Elutriation of Fine Particles from a Fluidized Bed of a Binary Particle-Mixture", J.Chem.Eng. Japan, Vol.29, p.330, 1996
- 5) Kato, K. et al. : "Studies on Hold-up and Agglomeration of Fine Particles in a Powder-Particle Fluidized Bed", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol.24, p.69, 1998
- 6) Kato, K. et al. : "Effect of Interparticle Adhesion Forces on Elutriation of Fine Powders from a Fluidized Bed of Binary Particle-Mixture", Powder Technology, Vol.95, p.93, 1998
- 7) Kato, K. et al. : "Hold-up of Fine Particles in a Powder-Particle Spouted Bed", J.Chem.Eng. Japan, Vol.31, p.61, 1998
- 8) Kato, K. et al. : "Studies on Elutriation of Fine Particles in a Powder-Particle Fluidized Bed", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol.24, p.418, 1998
- 9) Kato, K. et al. : "Studies on Mean Residence Time of Fine Particles in a Powder-Particle Fluidized Bed", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol.24, p.628, 1998

- 10) Kato, K. et al. : “Elutriation of Very Fine Particles from Fluidized Bed”, J.Chem.Eng. Japan, Vol.33, p.730, 2000
- 11) Kato, K. et al. : “Effect of Electrostatic and Capillary Forces on the Elutriation of Fine Particles from a Fluidized Bed”, Advanced Powder Technology, Vol.12, p.187, 2001
- 12) Kato, K. et al. : “Estimation of the Critical Particle Size of Elutriation of Very Small Particles from Fluidized Bed”, J.Chem.Eng. Japan, Vol.34, p.892, 2001
- 13) Kato, K. et al. : “A Correlation of Elutriation Rate Constant for Adhesion Particles (group C particles)”, Powder Technology, Vol.118, p.209, 2001

