液-液系 攪 拌 に お ける 界 面 積*

山 口 巖**・藪 田 清 三***
永 田 進 治**

Interfacial Area in Liquid-Liquid Agitation Systems*

Iwao Yamaguchi**, Seizo Yabuta***
and Shinji Nagata**

The interfacial area and the size distribution of the dispersed droplets in liquid-liquid agitation systems are directly measured by photographs with a series of geometrically similar Rushton type standard turbine agitators.

Physical properties of the liquids are varied as widely as possible. The effects of the various factors on interfacial area are investigated and the observed data are correlated by a dimensionless equation.

As the interfacial tension decreases, the interfacial area itself increases, while the effect of increases in agitator speed decreases with the breaking up of the dispersed phase. This is due to the facts that a limitation in drop size appears during ordinary agitation performance and that the size distribution curves transform from Normal to Log-normal ones as the agitator speed increases. So in a system of low interfacial tension the diameter of the greater part of the droplets approaches the minimum limit.

The authors introduced a factor which shows the amount of decrease in interfacial area caused by the effect of limitation of the droplet size on the increase in agitator speed.

The use of baffle plates for heavy liquid dispersion increases the interfacial area by several times and the baffles become more effective as the difference in densities between the dispersed and the continuous phase increases.

1. 結 言

著者らはさきに液-液系混合操作における物質移動促進のための攪拌速度上昇の効果は分散液量の少ない範囲では主として界面積の増加にあることを明らかにした¹⁾。

界面積は異相系反応の物質移動を解析する上にも、攪拌装置の機能、混合効果の判定にも重要な基準になるわけである。

分散相微粒化の度合は液の流動状態を支配する攪拌条件と液の物性によって決まるものと考えられる。層流で規則的な流れについて、流れの方程式を与えて分散相液滴の分裂限界粒径を計算した論文²⁾、均一等方性乱流における液滴の直径を散逸エネルギーに関係づける試

み³⁾も提出されているが、攪拌槽内の流れは複雑であるから、一般的な理論解は困難である。

著者の一人は櫛形翼攪拌機により2液相混合限界攪拌速度の実験式を求め、液の微粒化の度合と物性との関係についても一部の実験事実を報告した⁴⁾。その後 T. Vermeulen らは⁵⁾ 密閉式攪拌槽で大型の櫛形翼を用いて羽根板近辺における比表面積を光の透過能による間接法で測定している。

詳細は不明であるが Calderbank¹⁾, Kafarov ら⁶⁾ も間接法により平均粒径を測定し実験式を提出している。

今回著者らは、本報の実験結果で明らかとなるよう、液-液系に対して上述櫛形翼より強力で自由表面からの空気吸込限界攪拌速度も高い邪魔板付の標準 Rushton 型攪拌機の幾何学的に相似な一連を用いて実験した。連続液相側の粘度の大なる場合はこの攪拌機の操作の対象とはならないから、これを除き、用いた液の物性は通常の液のほとんど全範囲にわたった。

分散相の粒径は写真撮影により直接測定したので、粒

* Received on June 21, 1962

** 京都大学工学部化学工学教室 Dept. of Chem. Eng., Kyoto University, Kyoto, Japan

*** 住友化学工業株式会社 Sumitomo Chemical Co., Osaka, Japan

径分布も明らかにされた。上述のような従来の報告における光の透過能による間接法^{1,9)}や沈降法³⁾では分布は求まらないから、界面積の値の精度も低いと考えられる。

粒径分布を求めた結果、攪拌槽内では分散相の微粒化に限度が現われ粒径分布の攪拌速度による変化が界面張力により著しく異なるので、従来の報告のように攪拌速度上昇の効果や界面張力の影響をこれらの関数の一定指数の指数関数の形におくことは誤りである。著者らはこれを限界粒径効果として液滴の微粒化に限度の現われる現象を補正係数の形で導入した新しい相関関係を提出したい。

Vermeulen らの報告では粘度の影響が現われていないが、著者らの結果では無視できないことがわかる。

また著者らの結果のウェーバー数の指数がやや大となったのは限界粒径効果の係数を導入する当然の結果である。

なお、連続相攪拌液中に密度の異なる分散相液滴が分散懸濁した状態で回転流動をなす場合であるから、分散相液滴には遠心力のほかに、重力も作用するからフルード数の影響が現われてくるが、これが認められた点も従来と異なる。

2. 実験条件および実験方法

2.1 実験装置 液試料採取器は前報に同じ⁷⁾である。槽は内径： $T=10, 15, 20$ および 30cm のガラスおよび硬質塩化ビニール製の扁平な底面の円筒状容器を用いた。邪魔板として幅： $B=0.1T$ の SUS-32 ステンレス鋼板 4 枚を対称位置に取付けた。翼は Rushton 型標準 6 枚羽根、平板タービンの翼長： $D=T/2$ を用い、翼高さ： $C=T/3$ とした。

2.2 実験条件 Table 1 に実験に用いた液試料の物性値を示す。水の純度は電気伝導度 $1 \times 10^{-6} \text{mho}$ 以下、その他はすべて市販の 1 級品。トルエン、 CCl_4 、酪酸エチル、ベンズアルデヒド、ペラルゴン酸は精留して用いた。物性値が I. C. T. その他で未知のものについては実測した。粘度は Ostwald 粘度計、界面張力は Traube の滴重法で求め、比重差零の系については空気に対する表面張力を測定し、求める界面張力とこの値との比と溶解度との関係より推算した⁴⁾ (Table 1 脚注参照)。

液深さ： Z は常に槽内径： T に等しく、実験温度はすべて 25.0°C 一定とした。界面積の測定方法は前報⁷⁾に同じであるが、分散相液量比の大なる場合はあらかじめ試料採取器に連続相側の液を満たして滴の合一を防いだ。

3. 界面積の算出と表示

液滴の 20~50 倍大の拡大写真の直径を標準として各 500 個直接物指で測定し、次式により界面積 A を計算した。

$$A = \pi \sum n_i d_i^2 \frac{U}{(\pi/6) \sum n_i d_i^3} = 6U \frac{d_i^2}{d_o^3} \quad (1)$$

分散相液量： U と全液量： V との比を

$$\phi = U/V \quad (2)$$

において、液量比 ϕ における分散相単位体積当りの界面積 (A/U) と $\phi=0.01$ の界面積 (A/U) $_{\phi=0.01}$ との比を f_ϕ で表わす。

4. 実験結果と相関

4.1 攪拌速度上昇の効果 Fig. 1 は $T=10\text{cm}$ に

Fig. 1 Plots of AT/Uf_ϕ vs. N for the systems where continuous phase is water and dispersed phase is various liquids of different physical properties. $T=10\text{cm}$, $U=3.0\text{cc}$.

Table 1 Physical properties of liquids used (at 25°C)

		System		Density		Viscosity		Interfacial tension : σ	Crit.†† agitator speed : N_c
		Dispersed phase	Continuous phase	Disp. phase : ρ_d	Conti. phase : ρ_c	Disp. phase : $\mu_d \times 10^2$	Conti. phase : $\mu_c \times 10^2$		
		—	—	g/cm ³	g/cm ³	g/cm·sec	g/cm·sec	dynes/cm	r.p.m.
1	⊙	Toluene	Water	0.866†	0.997	0.554	0.895	36.06	320*
2	⊕	Ethyl butyrate		0.879†		0.663*		13.4*	330*
3	●	Carbon tetrachloride		1.592†		0.91		44.55	358*
4	⊙	Chloro benzene		1.106†		0.76		37.93	235*
5	□	Tetraline		0.971		1.90		36.5**	280*
6	×	Blend A (Carbon tetrachloride Paraffin oil		1.00*		41.7*		42.4**	—
7	△	Blend B (Toluene Nitrobenzene		1.00*		0.83*		32.0**	—
8	▲	iso-Amyl alcohol		0.806*		3.863		4.91*	340*
9	+	n-Hexane		0.660†		0.305		51.1	380*
10	⊛	Nitrobenzene		1.223		1.87		25.7	255*
11	⊖	Benzaldehyde		1.050		1.40		15.51	220*
12	⊗	Methyl iso-butyl ketone		0.810*		5.79*		8.99*	370*
13	⊠	Pelargonic acid		0.901*		6.11*		8.57*	330*
14	▼	Paraffin oil		0.882*		132*		51.9*	420*
15	▽	Blend C (Paraffin oil 90 Xylene 10% vol.		0.880*		38.0*		44.7*	415*
16	▽	Blend D (Paraffin oil 50 Xylene 50% vol.		0.873*		2.51*		37.2*	380*
17	▽	Blend B	Lead nitrate 20% soln.	1.00*	1.198*	0.83*	1.024*	27.4*	360*
18	▣	Blend B	Sodium silicate 20% soln.	1.00*	1.10*	0.83*	1.473*	26.5*	360*
19	⊖	Blend B	Sodium silicate 25% soln.	1.00*	1.133*	0.83*	1.78*	28.2*	360*
20	⊙	Water	Toluene	0.997	0.866†	0.895	0.554	36.06	340*
21	⊙	Blend B	Lead nitrate 28% soln.	1.00*	1.32*	0.83*	1.193*	28.5*	370*
22	⊠	Water	Blend E (n-Hexane Carbon tetrachloride	0.997	0.997*	0.895	0.494*	50.9**	—
23	△	Water	Blend F (Toluene Carbon tetrachloride	0.997	1.008*	0.895	0.649*	36.9**	—
24	●	Blend G (Nitrobenzene Carbon tetrachloride	Water	1.41*	0.997	1.23*	0.895	—	325*
25	⊕	Benzyl chloride	Water	1.103	0.997	1.28	0.895	—	260*
26	⊖	Carbon disulfide	Water	1.261	0.997	0.354	0.895	48.0	300*
27	⊞	Water	Methyl iso-butyl ketone	0.997	0.810*	0.895	5.79*	8.99*	260*
28	*	Water	n-Hexane	0.997	0.660	0.895	0.305	51.1	460*
29	⊕	Water	Methyl cyclohexanol	0.997	0.944	0.895	11.1	—	200*
30	⊕	Water	Ethyl butyrate	0.997	0.879	0.895	0.663	13.4*	270*

* Observed value.

** Estimated value from the observed value of surface tension.

† Value at 20°C.

†† Observed value for the vessel, $T=10$ cm.

つき、連続相を水に一定し、分散相に界面張力、粘度および密度が広範囲に異なる各種の液を用いた場合の界面積の攪拌速度 N による変化を示す。図における N_0 は 2 液相混合限界攪拌速度 (Table 1 参照), N_0 は自由表面からの空気吸込限界攪拌速度である。

$\phi=0.01$ における分散相単位体積当りの界面積を無次元数で表わした槽径との積 (AT/Uf_ϕ) と N との関係は界面張力 σ が大で連続相の粘度があまり低い系 [たとえば系 (9)] では N の広範囲につきほぼ、

$$(AT/Uf_\phi) \propto N^{1.90} \quad (3)$$

の関係が認められる。

しかし、 σ が小、分散相の粘度 μ_d が大、連続相の粘度 μ_c が小になるにつれて N 上昇の効果は N の増加とともに次第に低下している。これは粒径分布の変化と密接な関連がある。

ちなみに σ がほぼ中位にあるトルエン-水系におけるトルエンの粒径分布の N による変化を図示すれば (図省略) N の増加に伴ない最頻度粒径は小になるが、最小粒径付近の粒径はあまり減少しないことがわかる。このことは G. I. Taylor¹⁾ の解析からも推定できるように、液滴のある粒径 (Rushton 型攪拌装置では微粒化の限度は約 0.01mm) 以下に微粒化させることが困難であることによると考えられる。 N の増加につれて粒径分布は正規分布に近い状態から次第に対数正規分布に近づいている。またこのような現象が σ の小なる系ほど著しい。たとえば Fig. 2 曲線 (1) に示すごとく σ がきわめて小なるイソアミルアルコール-水系では N が小でもすでに多くの液滴が最小粒径に近い非対称の分布となっているが、 σ 大なる n -ヘキサン-水系では N が大でもなお曲線 (2) のごとく正規分布に近い。

このように微粒化に限度が現われて分布が偏るために N 上昇の効果が N の大なる範囲で (3) 式の関係より低下する。またこの現象が σ の小なる系ほど著しいことは σ 小なる系では低い N ですでに微粒化の限度に近いことによる。このような“限界粒径効果”を係数 f で補正すれば、一般に次式の関係が適用される。

$$(AT/Uf_\phi f) \propto N^{1.90} \quad (4)$$

f は液の物性と N との関数で Fig. 1 および図は省いたが連続相側の物性をも種々に変えた実験値から、 $T=10\text{cm}$ に対しては次式が得られる。

Fig. 2 Distribution of the diameter of dispersed droplets. Diagram showing the effect of interfacial tension.

Fig. 3 Diagram showing the correlation between f and the related factor.

$$\log(2-f) = 10^{-3}(5.14 - 0.073\sigma)(n-5)\mu_c^{-0.4} \quad (5)$$

因みに $n=10$ における $\{[\log(2-f)]/(n-5)\mu_c^{-0.4}\} \times 10^2$ の値を σ に対して片対数方眼紙上に点綴した図が Fig. 3 である。

4.2 槽径の影響 Fig. 4 はトルエン-水系 ($\rho_d < \rho_c$) につき、槽径 $T=10 \sim 30\text{cm}$ の相互に幾何学的に相似な一連の攪拌機を用いた結果の一例を示す。

N 上昇の効果は T のいかにかわらずいずれもほぼ等しく N の小なる範囲では (3) 式の関係が成立することが認められる。

$f=1$ となる値はほぼ $T^{-0.35}$ に比例して変化しているので任意の T に対して、

$$\log(2-f) = 10^{-3}(5.14 - 0.073\sigma)(0.447nT^{0.35} - 5) \times \mu_c^{-0.4} \quad (6)$$

と決定される。なお (6) 式において、 $n \leq 2.23 \times T^{-0.35}$ の n ではすべて $f=1$ と規定する。

次に $(A/Uf_\phi f)/N^{1.90}$ [すなわち $T=10\text{cm}$ については $N=300$ における $(A/Uf_\phi)/N^{1.90}$ の値を T に対し

Fig. 4 Plots of A/Uf_ϕ vs. N for toluene H_2O system, showing the effect of vessel diameter $U=2.97$ cc. at $T=10$ cm, 10 cc at $T=15$ cm, 23.7 cc at $T=20$ cm and 80.2 cc at $T=30$ cm respectively.

Fig. 5 General correlation showing comparison between the observed and the estimated values of interfacial area (AT/Uf_ϕ).

Fig. 6 Plots of f_ϕ vs. ϕ showing the effect of volume fraction of dispersed phase upon interfacial area

て対数方眼紙上に点綴すればいずれも勾配 1.45 の直線に乗る。よって槽径の影響は次式で示される。

$$(AT/Uf_\phi f)/N^{1.90} \propto T^{2.45} \quad (7)$$

4.3 液の物性の影響と一般相関式 $N=300$ r.p.m.

における (AT/Uf_ϕ) の値を Fig. 1 で内挿し σ に対して対数方眼紙上に点綴すれば分散相の粘度および密度がかなり異なるにもかかわらず、ほぼ勾配 -0.75 の直線

付近に集まる。粘度の大なる系ほど A が小になる傾向が認められるが、 σ の影響が最も著しい。

A に関係する因子を $U, T, n, g, \sigma, \rho_d, \rho_o, \mu_d, \mu_o$ において次元解析を行なえば次式が得られる。

$$\left(\frac{AT}{Uf_\phi}\right) = CF \left\{ \left(\frac{D^3 n^2 \bar{p}}{\sigma}\right), \left(\frac{Dn^2}{g}\right), \left(\frac{\mu_o}{\mu_d}\right) \right\} \quad (8)$$

We 数に含まれる $\bar{p}$ は有効密度で Vermeulen らと同様、 $\bar{p}=0.4\rho_o+0.6\rho_d$ である。

(7) 式と (AT/Uf_ϕ) が $\sigma^{-0.75}$ に比例する結果から次式の関係が求まる。

$$(AT/Uf_\phi f) \propto We^{0.75} Fr^{0.2} \quad (9)$$

さらに順次 μ_o および μ_d の影響を求めると比重の影響は無視少であることがわかる。結局次の一般相関式にまとめられる。

$$\left(\frac{AT}{Uf_\phi}\right) = 20.6 f We^{0.75} Fr^{0.2} \left(\frac{\mu_o}{\mu_d}\right)^{0.13} \quad (10)$$

Fig. 5 に (AT/Uf_ϕ) の実測値と (10) 式によるその値の推算値との比

較を示す。

なお Blend A-水系につき $U=3.00\text{cc}$, $N=400\text{r.p.m.}$ で分散液投入 5 秒後の界面積の実測値は 165.4 , 定常分散状態に達した後は $175.1\text{cm}^2/\text{cm}^3$ であった。両者はほとんど等しく、定常分散状態には比較的すみやかに到達することがわかる。

4.4 液量比の影響 Fig. 6 はトルエン-水系について液量比 0.5 近くまでの (A/U) と $(A/U)_{\phi=0.01}$ との比すなわち f_{ϕ} の ϕ による変化を示す。 N のいかにかわらずほぼ一本の曲線上に乗っている。

ϕ の増加につれて U は増加するが、 f_{ϕ} が減少するので (A/U) の値は小となる。

4.5 邪魔板挿入の効果 トルエン-水系 ($\rho_d < \rho_c$) において、重分散質用邪魔板付、軽分散質用邪魔板付 [これらの邪魔板については著者らの報告⁶⁾ 参照] および邪魔板なしにつき界面積の実測値を N に対して点綴すれば Fig. 14 曲線 (3), (7) および (5) のごとくなる。曲線 (1), (6) はニトロベンゼン-水系 ($\rho_d > \rho_c$)、曲線 (2), (4) は Blend B-水系 ($\rho_d = \rho_c$) の結果を示す ($\rho_d < \rho_c$ の場合も同様であるが図省略)。いずれも邪魔板の挿入によって界面積は 3~5 倍に増加している。

とくに重分散質用邪魔板の効果が大きい。

また比重差が大なる系ほど邪魔板挿入の効果が大きい。

5. 結 論

邪魔板付の標準 Rushton 型攪拌機の幾何学的に相似な一連を用いて、物性の広範囲に異なる各種液-液系の分散相液滴の直径を直接写真撮影法によって測定した。

粒径分布の攪拌速度および液の物性、とくに界面張力による著しい変化が明らかにされ、その結果、攪拌槽内では分散液の微粒化に限度が現われ、低界面張力範囲の高攪拌速度では攪拌速度上昇の効果が頭打ちになることがわかった。

この現象を限界粒径効果と名付けて、界面積と各種因子との関係につき、この効果を補正係数 (f) の形で導入した新しい相関 (10) 式を得た。(10) 式では、とくに実際上の液-液接触操作上例の多い低界面張力の液-液系に対して、攪拌速度上昇の効果が減少すること、分散相粘度の大なる系につき粒径が大となる事実がよく示されている。この点に従来との相違がある。

たとえば Vermeulen らの実験式によれば、物性が多くの系の中でほぼ平均的な値であるトルエン-水系につき、槽径: 30cm , 液量比: 0.1 , 攪拌速度: 300r.p.m. の条件では比界面積 $A/V=47.9\text{cm}^2/\text{cm}^3$ であり、(10)

System	Baffled		Without baffle	
	No	Symbol	No	Symbol
Nitrobenzene-H ₂ O	(1)	△	(6)	▲
Blend B-H ₂ O	(2)	□	(4)	■
Toluene-H ₂ O	(3)	○	(5)	●

Fig. 7 Diagram showing the effect of baffle plate insertion for systems having different value of density

式によれば $A/V=11.0\text{cm}^2/\text{cm}^3$ と差異があり、また攪拌速度上昇の効果を示す n の指数は、本報ではほぼ 1~1.9 に変化しているのに対して、Vermeulen らの式では 1.2 一定であるから誤差が大である。

また従来の実験式では粘度の影響はすべて無視されている。

[付 記] 本研究における実験と結果の整理を行なうに当り、当教室、永井聡、高石勝利、西鉢嶺城および石原産業株式会社 中島 修の諸君の協力を得た。付記して謝意を表する次第である。

Nomenclature

A : total interfacial area	$[\text{cm}^2]$
B : width of baffle plates	$[\text{cm}]$
c : constant	$[-]$
C : elevation of impeller above bottom	$[\text{cm}]$

d_i : observed values of diameter of liquid droplets [cm]
 d_s : surface mean diameter of liquid droplets [cm]
 d_v : volume mean diameter of liquid droplets [cm]
 D : diameter of the impeller [cm]
 D_i : upper limit of diameter of droplets at the i 'th section [cm]
 f : a factor related to the effect of the size limit in dispersion [—]
 $f_\phi = (A/U)/(A/U)_{\phi=0.01}$ [—]
 F : a symbol showing a function [—]
 $Fr = (Dn^2/g)$: Froude number [—]
 g : acceleration of gravity [cm/sec²]
 n : agitator speed [r.p.s.]
 n_i : number of liquid droplets measured, whose diameter is d_i [—]
 N : agitator speed [r.p.m.]
 N_s : agitator speed at which suction of air occurs [r.p.m.]
 N_c : critical agitator speed required to admix two immiscible liquids [r.p.m.]
 N_i : normalized cumulative frequency [—]
 T : diameter of vessel [cm]
 U : total volume of dispersed phase [cm³]

V : total volume of agitated liquid [cm³]
 $We = (D^3 n^2 \bar{\rho} / \sigma)$: Weber number [—]
 Z : liquid depth [—]
 μ_c : viscosity of continuous phase [g/cm·sec]
 μ_d : viscosity of dispersed phase [g/cm·sec]
 ρ_c : density of continuous phase [g/cm³]
 ρ_d : density of dispersed phase [g/cm³]
 $\bar{\rho} = 0.4\rho_c + 0.6\rho_d$: effective density⁸⁾ [g/cm³]
 σ : interfacial tension [g/sec²] or [dynes/cm]
 ϕ : volume fraction of dispersed phase [—]

Literature cited

- 1) Calderbank, P. H.: *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **36**, 443 (1958)
- 2) Clay, P. H.: *Proc. Roy. Acad. Soc. (Amsterdam)*, **43**, 852, 979 (1940)
- 3) Kafarov, V. V. and Babanov, B. M.: *Chem. Abst.*, **53**, 17598 a (1959)
- 4) Kagakukōgaku Kyōkai (The Soc. of Chem. Engrs., Japan): *Kagakukōgaku Benran*, pp. 31, Maruzen, Co., Ltd., Tokyo, Japan (1958)
- 5) Nagata, S., et al.: *Kagakukikai Kyōkai Nenpō*, **8**, 43 (1950)
- 6) Nagata, S., Yamaguchi, I. and Tokashiki, M.: *Chem. Eng. (Japan)*, **24**, 627 (1960)
- 7) Nagata, S. and Yamaguchi, I.: *Chem. Eng. (Japan)* **24**, 736, 742 (1960); *The Memoirs of the Faculty of Engng, Kyoto University*, **22**, 249 (1960)
- 8) Taylor, G. I.: *Proc. Roy. Soc., A* **146**, 501 (1934)
- 9) Vermeulen, T., et al.: *Chem. Eng. Progr.*, **51**, 85 (1955)