攪拌槽における液滴の分裂および合一速度*

溝口健作***・大島栄次**

井上博愛**・井上一郎****

東京大学工学部 化学工学科**

緒言

攪拌槽における液滴分散操作に関するこれまでの研究は、大別すれば次の三つに分類できる。

- 1) 定常液滴径と操作条件、物性値との実験的相関¹⁾
- 2) 液滴合一速度の測定⁵⁾
- 3) 乱流理論にもとづく解析^{2,10)}

Hinze, Shinnar らによる理論的解析がきれいに整っているので、1) に関する多くの研究はなるべく彼らの考え方に一致するように、分散支配、合一支配という形で整理されてきており、また 2) 合一速度の測定は、それとは直接には関係なく行なわれてきた。

槽内の乱れ強度の不均一性、液滴分布の広がり を考慮すれば、液滴の挙動は、分裂と合一のダイナミックなバランスから解析されるべきである。しかしながら乱流理論による解析は、定常状態での最大最小液径を与えることに意味はあっても、分裂と合一のバランスに関しては何ら情報を与えない。

著者らは、液滴のダイナミックな挙動をとらえることを目的とし、宮内ら⁹⁾、および遠藤ら¹⁾によって考案された回転数突変法によって、液滴の分裂、合一速度を測定し操作条件との関係を求めた。回転数突変法においては、突変直後は分裂ないし合一が優勢であるとしてそれぞれの速度を測定する。しかしダイナミックバランスの観点からは、突変後は非定常挙動が示されており、分裂

合一の両者を分離して同時に測定することが可能となる。実験としては、主に高い回転数に突変させる分裂効果の強い操作を行なった。

1), 2) の研究は本来密接な関係を持つはずである。統一的な観点からの研究は、液滴分散系の諸問題の解決に大いに役立つことが期待される。

1. 解析

攪拌槽における液滴個数の変化を、滴径、回転数の影響を考慮して

$$\frac{dN}{dt} = k_d d_0^\alpha n_1^\beta N - k_c d_0^\gamma n_2^\delta N^2 \quad (1)$$

とあらわす。右辺第1項が分裂速度 R_d 、第2項が合一速度 R_c である。滴径としては便宜上体積平均径をとる。回転数 n_1 で定常に達した後、回転数 n_2 に突変したとすれば、定常状態においては

$$k_d d_0^\alpha n_1^\beta N_0 = k_c d_0^\gamma n_1^\delta N_0^2 \quad (2)$$

が成立しているから、突変直後においては

$$\begin{aligned} \left. \frac{dN}{dt} \right|_{t=0} &= k_d d_0^\alpha n_2^\beta N_0 - k_c d_0^\gamma n_2^\delta N_0^2 \\ &= k_d d_0^\alpha n_1^\beta N_0 \left[\left(\frac{n_2}{n_1} \right)^\beta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^\delta \right] \end{aligned} \quad (3)$$

とあらわすことができる。したがって定常回転数 n_1 (d_0 , N_0 はこれによって決まる) を固定し、突変回転数 n_2 を変えて $dN/dt|_{t=0}$ (以後 R_0 とする) を測定するという実験を、いくつかの n_1 について行なえば、パラメーター k_d , α , β , δ を非線形の最小二乗法によって求めることができる。さらに、 k_c , γ は (2) の関係から決定される。すなわち、分裂、合一の各項を分離した形で求めることが可能となる。

* <Break-up and Coalescence Rate of Dispersed Liquid Droplets in an Agitated Vessel>
Received on September 2, 1972

化学工学協会東北大会(仙台, 1972年8月26日)にて研究発表

** Eiji O'Shima (正会員) and Hakuai Inoue (正会員)
Dept. of Chem. Eng., Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan

*** Kensaku Mizoguchi (正会員) 工業技術院繊維高分子材料研究所 Research Institute for Polymers and Textiles,
Yokohama, Japan

**** Ichiro Inoue (正会員) 理化学研究所 Inst. of Phys. and Chem. Research, Wako, Japan

① Agitating vessel ② Impeller
③ Baffle ④ Shaft ⑤ Disk

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

2. 実験

2.1 実験装置

使用した撹拌槽を Fig. 1 に示す。槽はガラス製、邪魔板はステンレス製で4枚。翼はステンレス製6枚羽根平板タービンで、中心撹拌を行なう。撹拌軸は無段変速機に連結されており、これで回転数を調整する。

2.2 実験条件

連続相: イオン交換水, 安定剤 PVA 0.1% 含む

分散相: 市販1級トルエン

全液量: 1,000 cc

分散相分率: 0.1

温度: 32°C

2.3 実験方法

槽内が定常になるまで撹拌を続け、定常後無段変速機で高い回転数に突変させる。変速に要する時間は3~5 secである。突変後約2分の間隔で槽内液をサンプリングし、あらかじめ安定剤溶液をいれたシャーレにうつして顕微鏡写真を撮る。写真は最終的に45倍とし、液滴径を約1,000個(分布の幅が狭い場合には5~600個)測定してデータとした。

3. 実験結果および整理

3.1 滴径分布

突変後の滴径分布の変化を Fig. 2 に示す。分布は2峰性であり、滴径の小さな山が30~40 μで一定しており、滴径の大きな山がしだいに小さな方へ移って行くのが特

Fig. 2 Change of size distribution in the course of time

徴である。この点を考慮した解析をするのが望ましいが、以後の解析は体積平均径で代表させて行なう。

3.2 R_0 の測定

d_0 と N に関しては

$$(\pi/6)d_0^3 N = \phi \quad (4)$$

の関係が成立しているから、 d_0 を求めた後、 N について Fig. 3 を得ることができる。

$dN/dt|_{t=0}$ (R_0) を求めるために、データに対して適当な曲線のあてはめを考えた。 $N-t$ の関係をみると、時間がたつとある点で飽和する傾向を示している。そこで、

$$\frac{N - N_\infty}{N_0 - N_\infty} = e^{-kt} \quad (5)$$

なる曲線を用いてあてはめを行なうと、ばらつき約10%でかなり良い curve fit であることがわかった。 R_0 は、あてはめを行なった Eq. (5) を微分して求め、Table 1 第6列までに実験結果をまとめて示す。

ここでは $n_1 < n_2$ なる分裂効果の強い実験が行なわれており、合一効果の強い実験は、初期撹拌効果が強いので、連続相に含まれている安定剤のはたらきで微小気泡が多量に混在し、 R_0 を測定することが困難であった。

3.3 実験結果の整理

M をデータ個数として

$$S = \left\{ \sum_{i=1}^M \left(1 - \frac{R_{0calc}}{R_{0real}} \right)^2 / M \right\}^{1/2} \quad (6)$$

を最小にするように、Eq. (3) R_{0calc} 中のパラメーター k_d , α , β , δ を決定することを考える。非線形最小二乗法および探索の結果によれば、Fig. 4 に示すように広い範囲の δ に対して $\alpha \approx 3$, $\beta \approx 4$ とみなすことができる。Fig. 4 は $S=27\%$ の等高線を α , β に対して描いたものである。この結果は、本実験においては分裂が優勢で合一速度が小さく、合一に与える回転数の影響 δ をこれから直接に求めることが困難であることを示唆している。したがってこのままでは Eq. (2) からの k_e , γ の決定も

Table 1 Experimental and calculated results

Run	n_1 [rpm]	n_2 [rpm]	d_o [mm]	N_0 $\times 10^{-4}$	dN/dt_{obs} $\times 10^{-2}$	dN/dt_{cal} $\times 10^{-2}$	R_d $\times 10^{-2}$	R_c $\times 10^{-2}$
1	200	400	0.172	3.79	1.40	1.40	1.76	0.32
2	200	500	0.148	5.99	4.67	3.76	4.31	0.55
3	200	585	0.152	5.52	7.72	7.36	8.08	0.72
4	300	460	0.091	25.6	3.96	1.91	3.09	1.18
5	300	600	0.087	29.6	5.71	7.08	8.95	1.88
6	250	400	0.110	14.6	1.05	1.15	1.76	0.61
7	250	513	0.095	22.4	3.68	3.83	4.78	0.95
8	250	613	0.089	27.2	8.79	8.46	9.76	1.30
9	220	300	0.130	8.64	0.58	0.28	0.56	0.28
10	220	400	0.125	9.80	0.98	1.31	1.77	0.46
11	220	500	0.129	8.85	3.10	3.63	4.31	0.68

Fig. 3 Change of total droplet number in the course of time

不可能である。そこで次のように δ, γ を定めることを試みた。

Eq. (5) によって実験結果がよくあらわされているのであるから、これを微分した式

$$\frac{dN}{dt} = K_d - K_c N \quad (7)$$

(K_d, K_c は定数) も実験結果に対応すると考えられる。Eq. (1) に $\alpha=3$ を代入し、Eq. (7) と比較してみると Eq. (4) の条件から $\gamma=3$ である場合に Eqs. (1), (7) は同じ形になることがわかる。したがって $\gamma \approx 3$ とみなすことができる。

一方安定剤の添加された含ポリマーのステレン分散系に対し、広い粘度、回転数範囲で $d_o \propto n^{-0.75}$ の関係が成立している⁶⁾。Eq. (2) から

$$d_o \propto n^{-p} \quad p = \frac{\beta - \delta}{3 + \alpha - \gamma} \quad (8)$$

において $\alpha=3, \beta=4, \gamma=3$ を代入し、 $p=0.75$ とすれば、 $\delta=1.75$ が得られる。さらに系に依存する速度定数は最小二乗法によって $k_d=0.462, k_c=0.00019$ と決定される。

Fig. 4 Variance $S-\alpha, \beta$

Fig. 5 Initial rate of change of total number of droplets in the coalescence-predominant system

Table 1 の右側三つの欄には、このようにして決定されたパラメーターを用いて計算した結果を示す。Fig. 3 中の破線も同様な計算結果である。

4. 合一効果の強い実験

合一効果の強い実験を上記の系では行なうことができなかったため、パラメーターの適合性を知るために、槽の大きさ、系を変えて実験を行なった。

実験条件：槽内径 12.5 cm, 全液量 2,000 cc, 翼径 6.2 cm, 分散相はポリステレンの 7% ステレン溶液, 温度 80 °C, その他は上の実験条件と同じ。

実験結果：実験結果を Fig. 5 に示す。図中の曲線は、上で求められた α, β などを用いたあてはめ曲線である。

Fig. 6 Comparison of the calculated value R_0 with the reported experimental data¹⁾

系の相異，実験誤差によって計算値とデータの一致はかならずしもよくないが，この曲線から，この系における速度定数 $k_d=0.79$ ， $k_c=0.00089$ が求められる。

5. 考 察

1) 分裂速度に与える滴径，回転数の影響 (α, β) に関して既往の報告は皆無である。合一速度に対する回転数の影響 $\delta=1.75$ は，2次的に求められたものであるが，既往の報告では $\delta=1.5\sim 3.3$ ⁵⁾ となっており，測定精度，算出方法から考えて満足すべき結果とみなせる。

2) ここでのとり扱いでは，合一速度定数 k_c は分散相分率 ϕ には関係しないと考えている。合一速度 $R_c \propto d_0^3 N^2$ であるから，滴1個あたりの合一頻度 ω_i は $\omega_i = 2R_c / N \propto d_0^3 N \propto \phi$ となって ϕ には1次で効くことがわかる。既往のデータ⁵⁾ では， $\omega_i \propto \phi^{0.5\sim 1.1}$ であって満足すべき一致とみなせる。

3) Table 1において，滴1個あたりの合一速度は， $10^{-3}/\text{sec}$ の程度と計算される。合一効果の強い実験系の場合も同程度であって通常の系より小さい。これは明らかに，連続相に添加されている安定剤の効果である。

4) 筆者らは，別に懸濁重合系における合一速度の測定を行なっている⁷⁾。この系は ① 反応進行中であること，② 初期ポリスチレン量10%，③ 安定剤量0.2%であること，が今回の合一効果の強い実験系とは異なっ

Table 2 Coalescence frequency of styrene (including PSt)-water dispersion system

n [rpm]	$\omega_{\text{obs}} \times 10^3$	$\omega_{\text{cal}} \times 10^3$
350	5.4	3.7
450	6.4	5.8
550	8.0	8.2

ている。その前提のもとに，後者の実験から得られた $k_c=0.00089$ および $\gamma=3$ ， $\delta=1.75$ を用いて，Eq. (1) の合一項を計算し，前者の測定結果と比較すると，Table 2 のようになる。実験条件の相異を考慮すれば非常によい一致であり，逆に，合一に強く効くと思われる安定剤の効果は，0.1%程度で飽和する (ϕ があまり大きくない時) という広瀬らの報告³⁾ を支持している。

5) 遠藤らは，回転数突変法によって合一効果の強い実験を行ない，回転数差 $\Delta n = |n_1 - n_2|$ が大きいと R_0 が一定となることを示しており，Howarth⁴⁾ も同様の結果を得ている。遠藤らのデータ¹⁾ を

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{t=0} = K \left[\left(\frac{n_2}{n_1} \right)^\beta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^\delta \right] \quad (9)$$

で整理し， $\beta=4$ ， $\delta=1.75$ を代入して，定数 K を最小二乗法で求めた。計算結果を Fig. 6 に示す。実験値と計算値はよく一致している。筆者らの解析では， $n_2=0.69n_1$ で R_0 に最大値があらわれるが，遠藤らのデータで R_0 一定となる n_2 の値がほぼこれに一致する。

6) $\alpha=3$ ， $\beta=4$ に対しては次のように解釈することができる。分裂が翼近傍で支配的におきると考えよう。分裂が翼近傍で支配的であることは，筆者らが，先に写真で観察している⁸⁾。そうすれば， R_d は滴が翼近傍に循環する頻度と，その時に分裂する確率とに分離されるが，完全乱流条件で， $\varepsilon \propto n^3$ であることを考慮すると，

$$R_d \propto d_0^3 n^4 \propto n(\varepsilon d_0^3) \quad (10)$$

とあらわされるから， n が循環頻度に， εd_0^3 が分裂確率に対応する。

一方，翼近傍での消散エネルギーが，槽全体での平均消散エネルギーと比例関係にあると近似的に考えると，翼近傍の滴による消散エネルギーは， εd_0^3 であらわされる。滴によるエネルギー消散は，分裂をひきおこす原因である界面の振動(変形)に対応すると考えられるから， εd_0^3 が分裂確率に比例するという(10)式の結果は妥当であると思われる。

7) 実験法について，回転数突変法によって分裂速度ないし合一速度のみを測定する場合，回転数差としては200 rpm 程度が必要である。合一速度測定の場合には， $n_2=0.69n_1$ が一応の目安となる。

結 言

攪拌槽による液液分散系操作において、液滴は分裂と合一をくりかえしていると考え、その速度を分離して求める方法を提案した。回転数突変法を用い、滴径を写真撮影で測定し、初期個数変化速度を求めた結果によれば

$$\frac{dN}{dt} = k_d d_v^3 n^4 N - k_c d_v^3 n^{1.75} N^2$$

であらわされる。この形で合一速度に与える回転数、滴径の効果（滴径は ϕ として）は、既往のデータとはほぼ一致し、ダイナミックバランスの考え方の有効性が確認された。

Nomenclature

d_v	= volume mean droplet diameter	[cm]	t	= time	[sec]
K	= constant defined in Eq.(9)	[number/cc·sec]	S	= variance of data	[-]
K_d	= kN_{∞}	[number/cc·sec]	<Greek>		
K_c	= k	[1/sec]	α	= constant (refer to Eq.(1))	[-]
k	= constant defined in Eq.(5)	[1/sec]	β	= constant (refer to Eq.(1))	[-]
k_c	= coalescence rate constant	[number ⁻¹ ·cm ⁻³ ·sec ^{-2.75}]	γ	= constant (refer to Eq.(1))	[-]
k_d	= break-up rate constant	[cm ⁻³ ·sec ⁻⁸]	δ	= constant (refer to Eq.(1))	[-]
N	= total droplet number	[number/cc]	ϵ	= energy dissipation by turbulence per unit of mass	[cm ² /sec ³]
n	= agitating speed	[1/sec]	ϕ	= fraction of dispersed phase	[-]
n_i	= droplet number of i -th diameter range	[number/cc]	ω_i	= coalescence frequency	[1/sec]
R_d	= break-up rate	[number/cc·sec]	<Subscripts>		
R_c	= coalescence rate	[number/cc·sec]	0	= initial value	
R_0	= $dN/dt _{t=0}$ initial rate of change of droplet number	[number/cc·sec]	1	= value at steady state	
			2	= value after sudden change of agitating speed	

Literature cited

- Endoh, K., S. Tamura and H. Imai: Preprints for 3rd Autumn Meeting of The Soc. of Chem. Eng., Japan, C-310, Osaka (1969)
- Hinze, J.O.: *A. I. Ch. E. Journal*, 1, 289 (1955)
- Hirose, M. and E. O'Shima: *Kagaku Kōgaku*, 34, 181 (1970)
- Howarth, W.J.: *A. I. Ch. E. Journal*, 13, 1007 (1967)
- Komasawa, I.: "Technology of Chemical Machinery 22" p.1, Maruzen (1970)
- Mizoguchi, K., E. O'Shima and H. Inoue: Preprints for 33th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, C-108, Kyoto (1968), *idem*: unpublished paper
- Mizoguchi, K., E. O'Shima and H. Inoue: *Kagaku Kōgaku*, 35, 378 (1971)
- Mizoguchi, K., E. O'Shima and H. Inoue: Preprints for 5th Autumn Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, A 213, Osaka (1971)
- Miyauchi, T. and K. Ishii: The 4th General Symp. for Chem. Engrs., Japan, Tokyo, p.82 (1965)
- Shinnar, R.: *J. Fluid Mech.*, 10, 259 (1961)
- Taniyama, I.: "Advanced Chemical Engineering [3]", p. 113, Nikkan Kogyo, Tokyo (1969)

攪拌槽における液滴の分裂および合一速度（溝口健作・大島栄次・井上博愛・井上一郎，化学工学，37，521～525（1973））

合一と分裂の効果を同時に考慮して，攪拌槽における液滴の挙動を実験的に考察した。回転数を突変させることによって，液滴個数の初期変化速度を測定することができる。液滴個数に関するバランス式中のパラメーターが，この実験データから決定され，バランス式は，結局

$$\frac{dN}{dt} = k_d d_n^3 n^4 N - k_c d_n^3 n^{1.75} N^2$$

とあらわされる。合一項は，これまでの種々の研究報告とよく一致しており，分裂項の解析の結果からは，滴の分裂が翼近傍で乱れによって生じていることが明らかにされた。

< 寄 書 >

流動層による被覆・凝集同時造粒——非定常粒径分布とその収斂性——（原田和夫，化学工学，37，526～528（1973））

流動層による造粒に関して，流動層内で被覆造粒と凝集造粒が同時に起こる場合の，非定常状態における粒径分布とその収斂性について検討した。非定常粒径分布は電算機を使用して，差分による数値計算によって求め，(1)シード粒子の粒径に対する被覆造粒速度係数や凝集造粒速度係数の影響を検討した。(2)非定常粒径分布は，造粒開始よりシード粒子の層内平均滞留時間の約4倍経過すれば，一定の分布に収斂することが判明した。

横型攪拌槽のガス吸収速度におよぼす槽長の影響（安藤公二・遠藤一夫，化学工学，37，528～530（1973））

槽長 L と槽径 D_t との比 L/D_t の異なる5種の横型攪拌槽について，槽内流動状態の変化を伴う吸収速度を測定し，下記結果を得た。1) 邪魔板なしの場合，吸収効率の良い A_1 状態に含まれるフルード数 N_{Fr} の最大値は， L/D_t に比例して大きくなる。2) 邪魔板条件での総括吸収容量係数 $K_G a$ および邪魔板なしの場合の A_1 状態における $K_G a$ は，次式で表わされた。

$$K_G a = K N_{Fr} (L/D_t)^{-1} D^{0.5} : L/D_t = 0.5 \sim 2.7, D_t = 10.6 \sim 18.4 \text{ cm}, \epsilon (\text{液量率}) = 0.4 \sim 0.7$$

浅底攪拌槽における液滴の変形（溝口健作・大島栄次・井上博愛，化学工学，37，530～533（1973））

攪拌槽内での液滴の変形割合を求めることにより，分散滴の分裂挙動を知ろうを試みた。写真観察の結果によれば，滴の変形は，邪魔板の有無，回転数，翼径の大小に関係なく翼近傍でのみ生じている。したがって滴の分裂は，この部分で支配的であることが推定される。

熱電対による高温プラズマ流の温度の推定（神沢 淳，化学工学，37，533～535（1973））

高温プラズマ流の温度を，熱電対の高温側接点に入る熱流量と既知の流速分布を用いて推定してみた。その結果，光学的方法によって求めた温度と比較的よく一致した。

Break-Up and Coalescence Rate of Dispersed Liquid Droplets in an Agitated Vessel, Kensaku Mizoguchi (Research Inst. for Polymers and Textiles), Eiji O'Shima, Hakuai Inoue (Univ. of Tokyo) and Ichiro Inoue (Inst. of Phys. and Chem. Research)
Kagaku Kōgaku, 37, 521~525 (1973)

Considering the contribution of both coalescence and break-up, the behavior of liquid droplets in an agitated vessel was investigated experimentally. The initial rate of change in total number of droplets was obtained at a sudden change of the agitating speed. From the experimental results, using the method offered here to separate the coalescence and break-up rates, the parameters in the dynamic balance equation of total number of droplets were determined. The equation can be expressed finally by the form

$$\frac{dN}{dt} = k_a d_v^3 n^4 N - k_b d_v^3 n^{1.75} N^2$$

The coalescence term (the second term of the right side) agrees well to reported results. And from the analysis of the break-up term, it is found that the break-up of droplets is caused by turbulence and takes place predominantly in the vicinity of the impeller tips.

<Short Communications>

Particle Growth of Simultaneous Coating and Agglomeration in the Fluidized Bed—Unsteady-state particle size distributions and convergencies—
Kazuo Harada (Hitachi Ship-building and Engineering Co., Ltd.)

Kagaku Kōgaku, 37, 526~528 (1973)

The size distributions and these convergencies on unsteady state are studied for simultaneous coating and agglomeration in the fluidized bed. Unsteady-state particle size distributions are obtained by numerical calculations using a digital computer. (1) The effects of "coating growth rate coefficients" and "agglomeration growth rate coefficients" on the size distributions of seed particles are investigated.

Effect of Length of Vessel on Absorption Rate of Gas in Batch Horizontal Stirred Vessel, Koji Andou (Muroran Inst. of Tech.) and Kazuo Endoh (Hokkaido Univ.)

Kagaku Kōgaku, 37, 528~530 (1973)

Studies were made on the absorption rate of gas and the change of the flow behaviors in the horizontal stirred vessel. Experiments were performed with five apparatus differ in length ratio L/D_t (ratio of length of vessel L to diameter of vessel D_t). Result obtained were: 1) For a non-baffled vessel, the maximum value of Froude No. in state A_1 (the state in which fully efficient absorption can be expected) was proportion to L/D_t . 2) The overall volumetric absorption coefficient $K_G a$ for a baffled vessel and the one obtained for a nonbaffled vessel in state A_1 were expressed by: $K_G a = K N_F r (L/D_t)^{-1} D_t^{0.3}$; $L/D_t = 0.5 \sim 2.7$, $D_t = 10.6 \sim 18.4 \text{ cm}$, ϵ (liquid ratio) $= 0.4 \sim 0.7$

Deformation of Dispersed Liquid Droplets in a Shallow-bottom Agitated Vessel, Kensaku Mizoguchi (Research Inst. for Polymers and Textiles), Eiji O'Shima and Hakuai Inoue (Univ. of Tokyo)

Kagaku Kōgaku, 37, 530~533 (1973)

An attempt was made to investigate the breaking-up behavior of dispersed droplets in an agitated vessel by observing the number fraction of deformed droplets. The observation carried out by taking photographs showed the fact that the deformation of droplets takes place only in the vicinity of impeller tips, with or without baffles, independently of agitating speed and impeller diameter. Hence, it is suggested that the break-up also takes place predominantly in that portion of the vessel.

Estimation of Temperature of Plasma Flow by Thermocouple, Atsushi Kanzawa (Tokyo Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, 37, 533~535 (1973)

The temperature distributions of the plasma flow, of which velocity distributions are known, were estimated using the heat input rates to the spherical junction of the thermocouple, and it was noticed that these results agree fairly well with those obtained by the spectroscopic method.