

JAERI-M
4796

ポリ塩化ビニルグラフト重合装置用反応機の
混合特性

1972年4月

吉田 健三・鈴木 和弥・大道 英樹
関口 秋雄・山下 由貞・伊藤 洋
清水 三郎・荒木 邦夫

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

ポリ塩化ビニルグラフト重合装置用反応機の混合特性

日本原子力研究所高崎研究所開発試験所

吉田 健三・鈴木 和弥・大道 英樹

関口 秋雄・山下 由貞・伊藤 洋

清水 三郎・荒木 邦夫

(1972年3月23日受理)

ポリ塩化ビニルの改質反応に用いたパイロットプラントの反応機に攪拌移動層方式を採用した。この反応機では反応物質のポリ塩化ビニル粉末の滞留時間分布はかなり広いことが予想される。この分布は製品のグラフト率分布、ひいては加工性、物性などに大きな影響を与えるので、攪拌移動層の攪拌翼を変え、4種類のものについて照射を行なわないで、その混合特性を調べた。

この4種類の翼のうちCG-2B型が最も攪拌翼として優れているが、今回は特に混合特性のみについて4種類の翼を比較する。なお混合特性を調べるにあたっては、トレーサー法を用い、混合特性の良否の判定にはトレーサーの滞留時間の分布曲線より求めた分散の値を用いた。

Axial Mixing of Particles in the Agitated Moving-bed Reactor
for the Gas-phase Graft Copolymerization of Butadiene to
Polyvinyl Chloride Powder

Kenzo YOSHIDA, Kazuya SUZUKI, Hideki OMICHI,

Akio SEKIGUCHI, Yoshisada YAMASHITA,

Hiroshi ITO, Saburo SHIMIZU, Kunio ARAKI

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received May 23, 1972)

A moving bed reactor with an agitater is used in the pilot plant of graft-copolymerization of butadiene to polyvinyl-chloride (PVC) by irradiation with Co-60 γ rays. The agitation is for removal of the heat of reaction.

This type of reactor, however, tends to have a wide distribution of residence time due to the agitation. The consequences are ununiformity in the grafting ratio and in lowering in mechanical quality of the modified PVC.

The four types of stirring blades have been tested in cold run of the pilot plant, to measure the coefficient of a longitudinal mixing of the powder. A pulse-tracer technique was used for the purpose. The coefficients are calculated from the variances of distribution curves of the tracer, measured mainly at the outlet of the reactor.

目 次

1. 概 要	1
2. 実験装置	4
3. 実験方法	6
4. 結果及び考察	9
(1) CG-1A	9
(2) CG-1B	10
(3) CG-2A	11
(4) CG-2B	12
5. 結 論	25
6. 記 号	26
7. 参 考 文 献	26
8. 補 章	27
(1) 目 的	27
(2) 実験方法	27
(3) 実験結果	28
(4) 考 察	28

1 概 要

ポリ塩化ビニル樹脂粉末にブタジエンを流通しながらコバルト60の γ 線を照射することによつて、反応効率よくグラフト物を得ることができる。この反応を連続的に大規模に行なわせるためパイロットプラントを建設した。ポリ塩化ビニル(PVC)樹脂粉末は熱をよく伝えず、またこの反応が発熱反応であるため、通常の形式の移動層を反応機に用いると、反応熱が除去できず反応温度の制御が不可能になる。本パイロットではこの点を防ぐため、PVC層を強制的に攪拌して伝熱効率を高めるようにした、いわゆる攪拌式移動層型反応機を採用した。

しかしこの方式にも欠点がある。主なものは

- (イ) 粉体層の攪拌に大きな動力を要する。またこの結果多大の攪拌摩擦熱を発生し樹脂温度を上昇させる。
- (ロ) 粉末粒子の滞留時間分布が広がるので、製品のグラフト率分布が広がる。そのため樹脂の成形性や機械的性質が悪くなる。したがつて分布は出来る限り狭い方がよい。
- (ハ) についてはPVC樹脂用の滑剤(例えばステアリン酸鉛)を微量PVC粉末に混入することにより大巾に改善できる。しかしそれでもなお流動層の攪拌に比べると桁外れに大きな動力を要する。したがつて動力を減じ、かつ(ロ)の点を改良するためには攪拌翼の形状に特殊な工夫が必要である。

本パイロットプラントでは二系列の翼を試験してきた。また各系列は更に小改造により二種に分けられるので、都合4種類の攪拌翼を試験したことになる。今回は、これらの翼を用いた反応機について、それぞれトレーサーを用いた応答試験により得られた混合特性の測定結果について述べる。

2 実 験 装 置

実験装置として使用したパイロットプラントの反応機及びその周辺装置の概略をFig.1に示す。詳細については別報で述べる¹⁾²⁾で省略する。

粉末供給槽①よりPVC粉末は反応機②に入り、この中で移動層(内部は粉末で充填され、これが極めて遅い速度で下方へ移動するものを云う。)を形成し、かつ附属の攪拌装置により攪拌される。反応ガスは同時にこの中に吹き込まれる。下部に取付けられたテーブルフィーダー型の定量排出装置③により反応機内のPVCは連続的に取り出され、スクリュコンベア④に送られる。つぎにケースコンベア⑤によつて照射室外へ運び出され、最後に製品貯槽⑥の中に貯えられる。なお反応機容量はCG-1, CG-2とも120kg, コンベア類のホールドアップ量は7.5kgである。

パイロット反応機を採用している攪拌翼の形状によつてCG-1及びCG-2と名付ける。CG-2は特に伝熱特性に重点をおいてCG-1を改良したものである。これらは下に記すようにそれぞれ2種の改造型に分けられる。

1 概 要

ポリ塩化ビニル樹脂粉末にブタジエンを流通しながらコバルト60の γ 線を照射することによつて、反応効率よくグラフト物を得ることができる。この反応を連続的に大規模に行なわせるためパイロットプラントを建設した。ポリ塩化ビニル(PVC)樹脂粉末は熱をよく伝えず、またこの反応が発熱反応であるため、通常の形式の移動層を反応機に用いると、反応熱が除去できず反応温度の制御が不可能になる。本パイロットではこの点を防ぐため、PVC層を強制的に攪拌して伝熱効率を高めるようにした、いわゆる攪拌式移動層型反応機を採用した。

しかしこの方式にも欠点がある。主なものは

(イ) 粉体層の攪拌に大きな動力を要する。またこの結果多大の攪拌摩擦熱を発生し樹脂温度を上昇させる。

(ロ) 粉末粒子の滞留時間分布が広がるので、製品のグラフト率分布が広がる。そのため樹脂の成形性や機械的性質が悪くなる。したがつて分布は出来る限り狭い方がよい。

(イ)についてはPVC樹脂用の滑剤(例えばステアリン酸鉛)を微量PVC粉末に混入することにより大巾に改善できる。しかしそれでもなお流動層の攪拌に比べると桁外れに大きな動力を要する。したがつて動力を減じ、かつ(ロ)の点を改良するためには攪拌翼の形状に特殊な工夫が必要である。

本パイロットプラントでは二系列の翼を試験してきた。また各系列は更に小改造により二種に分けられるので、都合4種類の攪拌翼を試験したことになる。今回は、これらの翼を用いた反応機について、それぞれトレーサーを用いた応答試験により得られた混合特性の測定結果について述べる。

2 実 験 装 置

実験装置として使用したパイロットプラントの反応機及びその周辺装置の概略をFig. 1に示す。詳細については別報で述べ¹⁾²⁾るで省略する。

粉末供給槽①よりPVC粉末は反応機②に入り、この中で移動層(内部は粉末で充填され、これが極めて遅い速度で下方へ移動するものを云う。)を形成し、かつ附属の攪拌装置により攪拌される。反応ガスは同時にこの中に吹き込まれる。下部に取付けられたテーブルフィーダー型の定量排出装置③により反応機内のPVCは連続的に取り出され、スクリーコンベア④に送られる。つぎにケースコンベア⑤によつて照射室外へ運び出され、最後に製品貯槽⑥の中に貯えられる。なお反応機容量はCG-1, CG-2とも120kg, コンベア類のホールドアップ量は7.5kgである。

パイロット反応機を採用している攪拌翼の形状によつてCG-1及びCG-2と名付ける。CG-2は特に伝熱特性に重点をおいてCG-1を改良したものである。これらは下に記すようにそれぞれ2種の改造型に分けられる。

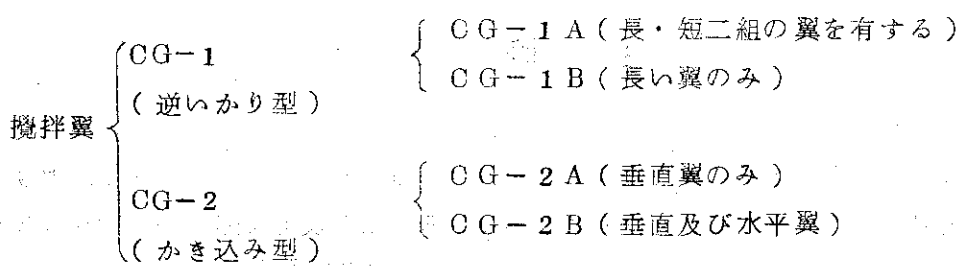


Fig. 2, 3, 4 にそれぞれの翼の形状を示す。

Fig. 2 はCG-1 の翼の図である。水平部及び垂直部の断面は粉体に対する抵抗を減らすため、翼の回転方向に対して頂点を有する三角形をなしている。図は長い翼のもので短い翼は水平部が65mmより34mmに減つたのみで他の寸法は全く同じである(ただし3段目)。

攪拌軸は中心部にコバルト60放射線源を内蔵し、またその周囲に冷却水循環用のジャケットを有しているため、径が大きくなっている。したがって反応機は二重円筒状になり、PVC粉末はこの間隙に充填される。長い翼と外側円筒内壁とのクリアランスは約10mm、短い翼とのクリアランスは46mmである。

Fig. 3²⁾ はかき込み型の翼CG-2Aである。CG-1の伝熱特性がかなり悪く(勿論通常の移動層よりはよい)、最良の物性を有する製品を得るのに必要な反応温度を維持できない。これを改良するために考案されたものである。内側にわん曲した垂直翼が特徴である。

Fig. 4 はCG-2BでAの改良型である。これはA型では伝熱面でよい結果が得られたが上下方向の混合が大きく、得られる製品にグラフト率のむらがあつた。これを防ぐため水平のひれをつけたものである。

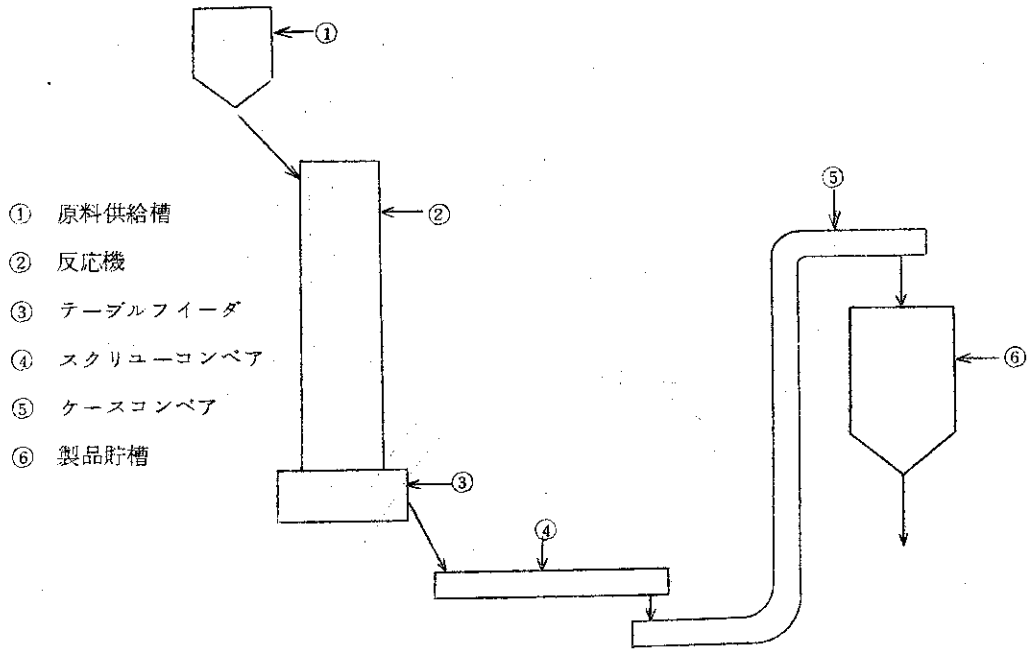


Fig. 1 実験装置

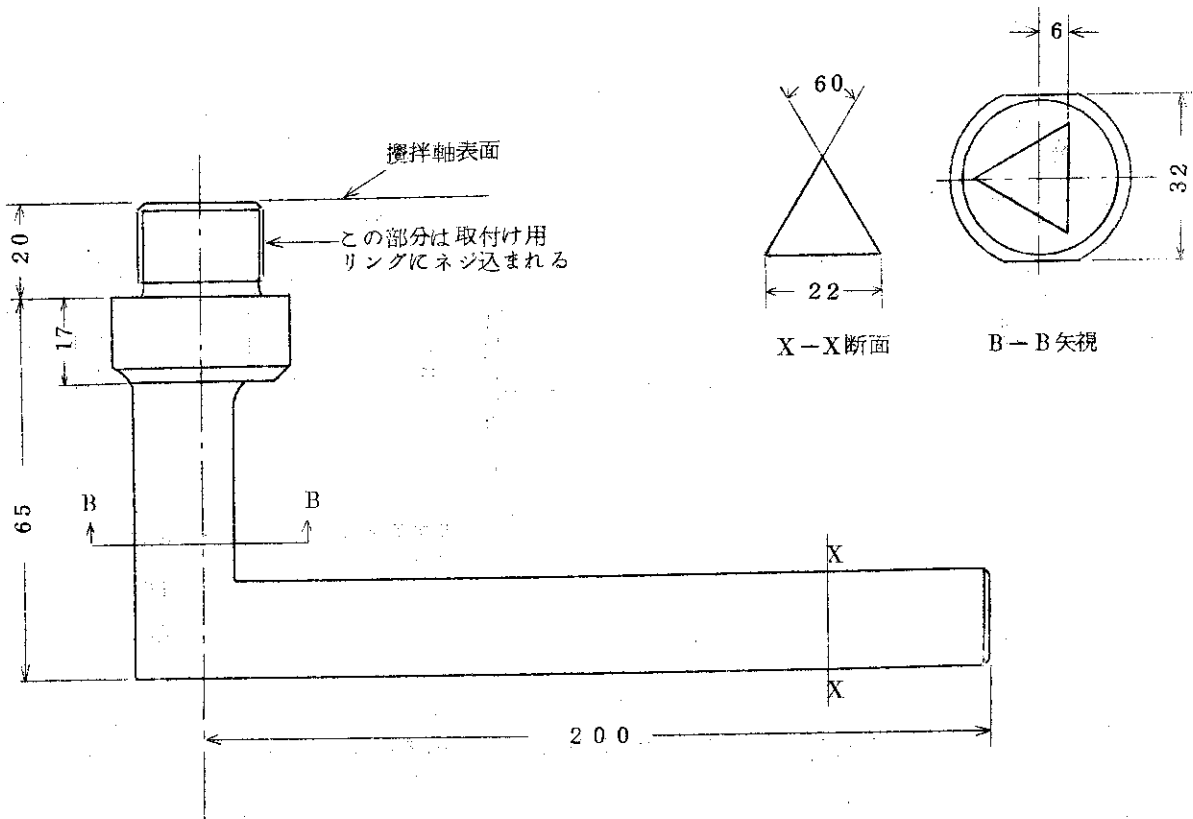


Fig. 2 CG-1 反応機攪拌翼

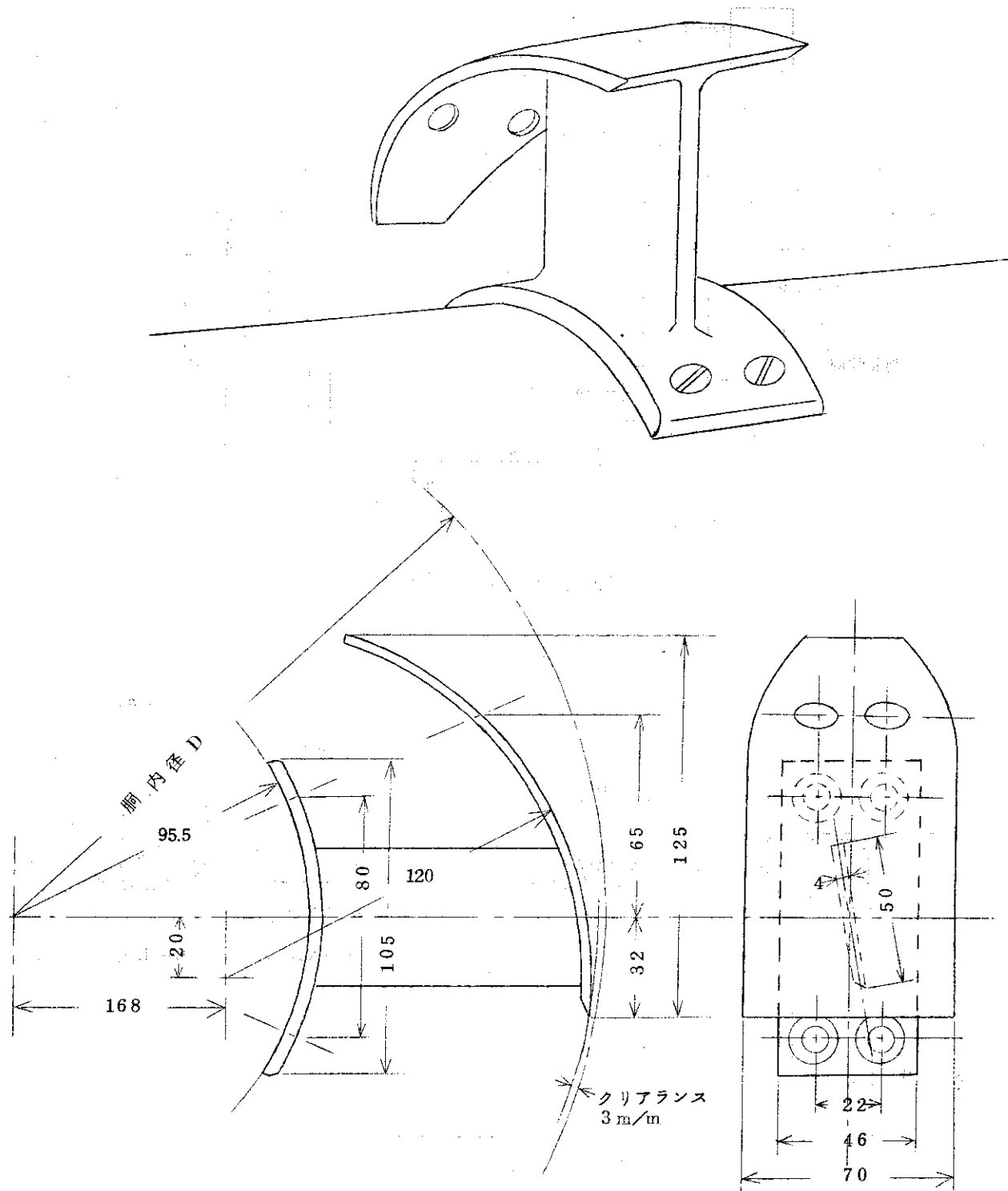


Fig. 3 CG-2A 反応機用攪拌翼

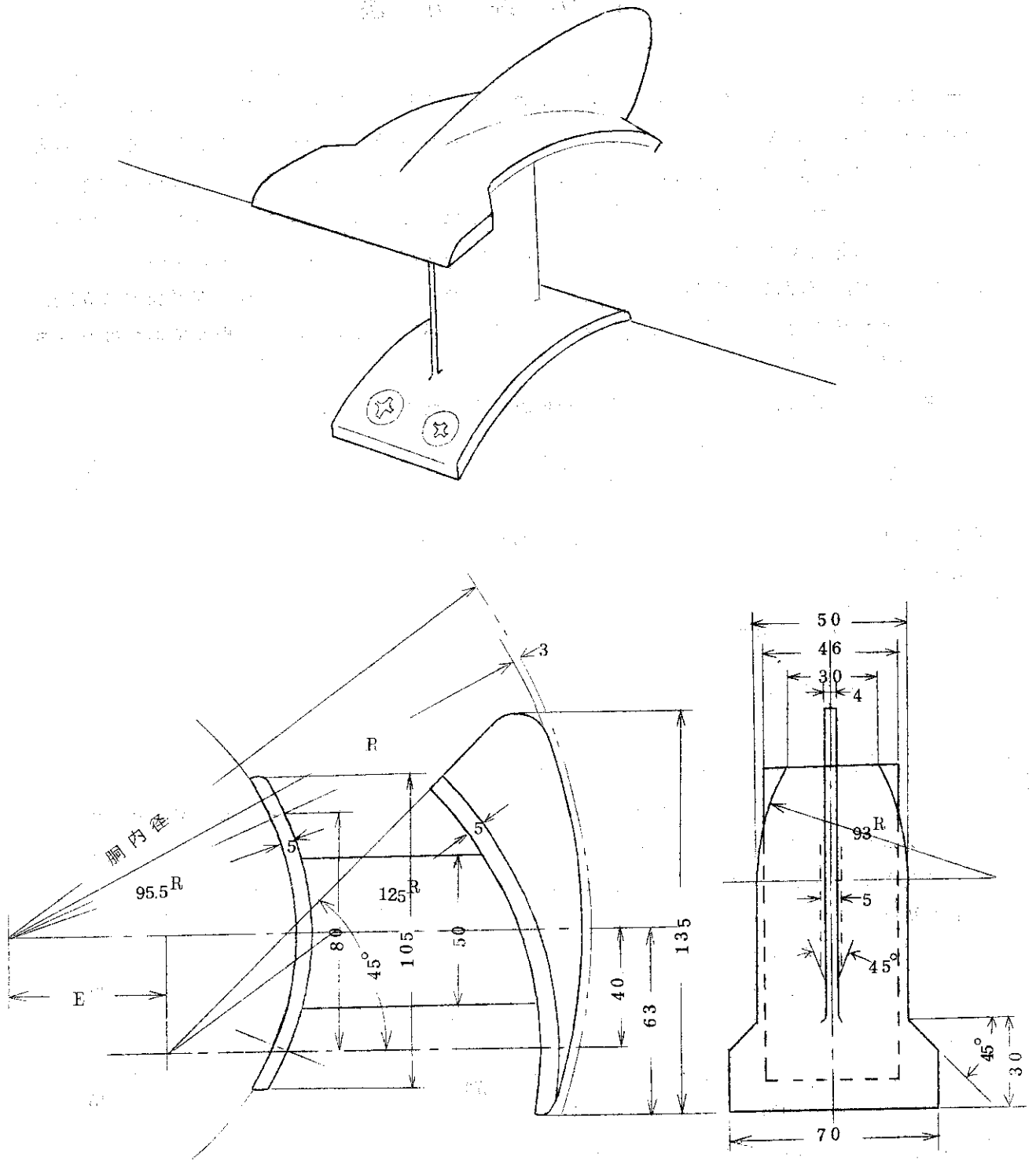


Fig.4 CG-2B 反応機用攪拌翼

3. 実験方法

一般に反応機の混合特性をみるには、パルス応答法が用いられる。これは入口よりパルス状の信号を入れ、出口でその信号の変化を測定して滞留時間分布函数を得る方法である。信号としてステップ函数、デルタ函数、正弦波がよく用いられる。この実験では反応機容積が大きいため、少量のトレーサーで済むパルス応答法を採用した。この方法は入口よりパルスを瞬間的に注入する。理想的には巾が零で高さが無限大、面積が1のいわゆるデルタ函数型のパルスがよいのであるが、実際には不可能である。或る程度のパルス巾はゆるされる。本実験では5kgのトレーサー粒子を使用した。これは反応機容積の5%以下であり、この程度であればパルス巾の影響は無視できる。

実験によつて Fig. 5 に示すような信号 C が得られたとすれば、

$$\int_0^{\infty} C \, d\theta = \int_0^{\infty} \frac{c}{c_0} \, d\theta = 1 \quad (1)$$

なお C は (1) 式で示されるように規格化された濃度である。

ここで

$$c_0 = \int_0^{\infty} c \, d\theta \quad (2)$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} = \frac{W \cdot t}{V} \quad (3)$$

なお使用記号については第6章を参照されたい。

実際にはデータの整理にあたり (1) 式のようにトレーサー濃度を1に規格化せず、c をそのまま使用することにする。いま分布函数を表現するパラメータとして二種類のモーメント（一次及び二次）を考える。これは通常、平均及び分散といわれている量である。

平均 $\bar{\theta}$ は

$$\bar{\theta} = \frac{\sum \theta \cdot c \cdot \Delta \theta}{\sum c \cdot \Delta \theta} = \frac{\sum \theta \cdot c}{\sum c} \quad (4)$$

分散 σ^2 は

$$\sigma^2 = \frac{\sum (\theta - \bar{\theta})^2 c \cdot \Delta \theta}{\sum c \cdot \Delta \theta} = \frac{\sum \theta^2 c}{\sum c} - \bar{\theta}^2 \quad (5)$$

(4)、(5)式を用いて、出口信号より分散 σ^2 が求まる。

いま粒子の混合過程が拡散類似の過程で近似できると仮定すると、x方向の混合は一般に、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6)$$

で表わされる。Dは拡散係数に相当するもので、軸方向（流れ方向）の混合を考える場合には、軸方向混合係数といわれる。パルス応答について(6)式を解けば、分布函数が得られる。

両端がトレーサーの混合に対して閉じた形の容器、すなわち流体の入口および出口を通して

トレーサーの逆混合の起らない系では、この解は Levenspiel-Smith³⁾ によれば、

$$\sigma^2 = 2 \frac{D}{UL} - 2 \left(\frac{D}{UL} \right)^2 (1 - e^{-UL/D}) \quad (7)$$

この式を無次元数のペクレ数 Pe を用いて表わせば

$$\sigma^2 = \frac{2}{Pe} - 2 \left(\frac{1}{Pe} \right)^2 (1 - e^{-Pe}) \quad (8)$$

ただし

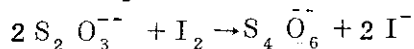
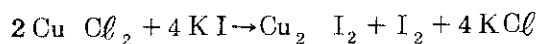
$$Pe = UL/D$$

したがって分布函数の形は Pe 数によつて表わされる。両極端としてピストン流ではペクレ数は無限大、完全混合流では零である。

つぎに使用トレーサーおよび信号強度の測定法について述べる。CG-1Aではトレーサーとして塩化第2銅を含浸させたPVC粒子を使用した。これは塩化第2銅のメタノール飽和溶液に浸けたPVC粒子を乾燥させたものである。

トレーサー濃度の測定は含浸させた銅イオンを水で溶かしだし、これをヨード滴定して行い。

この反応は



チオ硫酸ソーダ標準液で滴定し、遊離ヨードの茶色が消失した点を終点とする。

滴定はつぎの手順による。

- (1) サンプルを秤量する。滴定量が2cc以内におさまるようにする。これ以上になると沈殿を生じ終点が不明瞭になる。
- (2) サンプルにメタノールを加え湿らせ10分間放置する。
- (3) 水50ccを加えて30分間放置する。
- (4) 濾過洗滌を行う。
- (5) 濾液に10%ヨウ化カリ溶液30ccを加える。
- (6) 0.1Nチオ硫酸ソーダ溶液で滴定する。

この方法には時間がかかること、トレーサー粒子より完全に銅が溶け出さないなどの欠点があるので、CG-1B, CG-2A, Bにおいてはトレーサーとして黒インクにより着色したPVC粒子を用いた。濃度の測定は反射式の光電式色差計(日本電色工業K・K製)により、色をL, a, bの三系統に分けて測定した。測定値より未着色PVC粒子との色差を算出し、トレーサー濃度との間に検量線を作る。この検量線をFig.6に示す。検量線より直ちにトレーサー濃度が求まる。

なおサンプリングはCG-1Aでは反応機3段目、4段目のサンプリング管とテーブルフィーダ出口、CG-2A, B及びCG-1Bではテーブルフィーダ出口と製品貯槽出口で行つた。

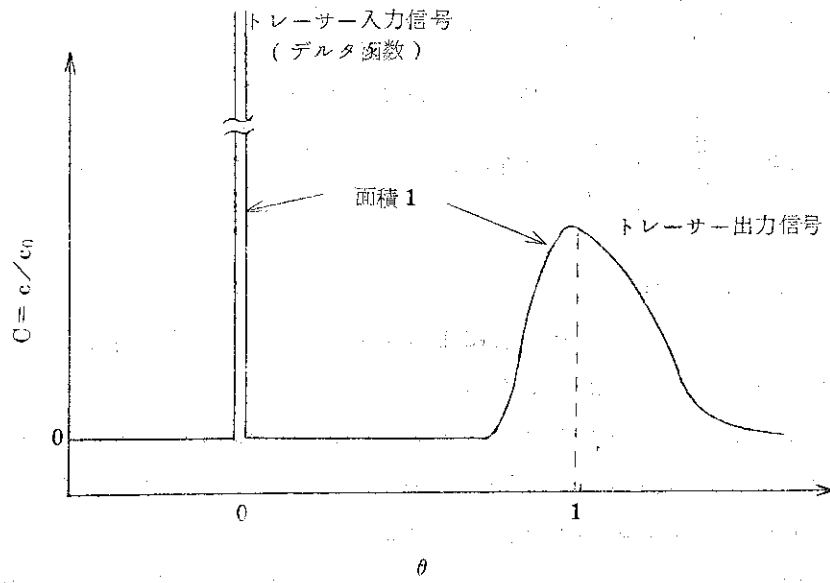


Fig. 5 パルス応答曲線

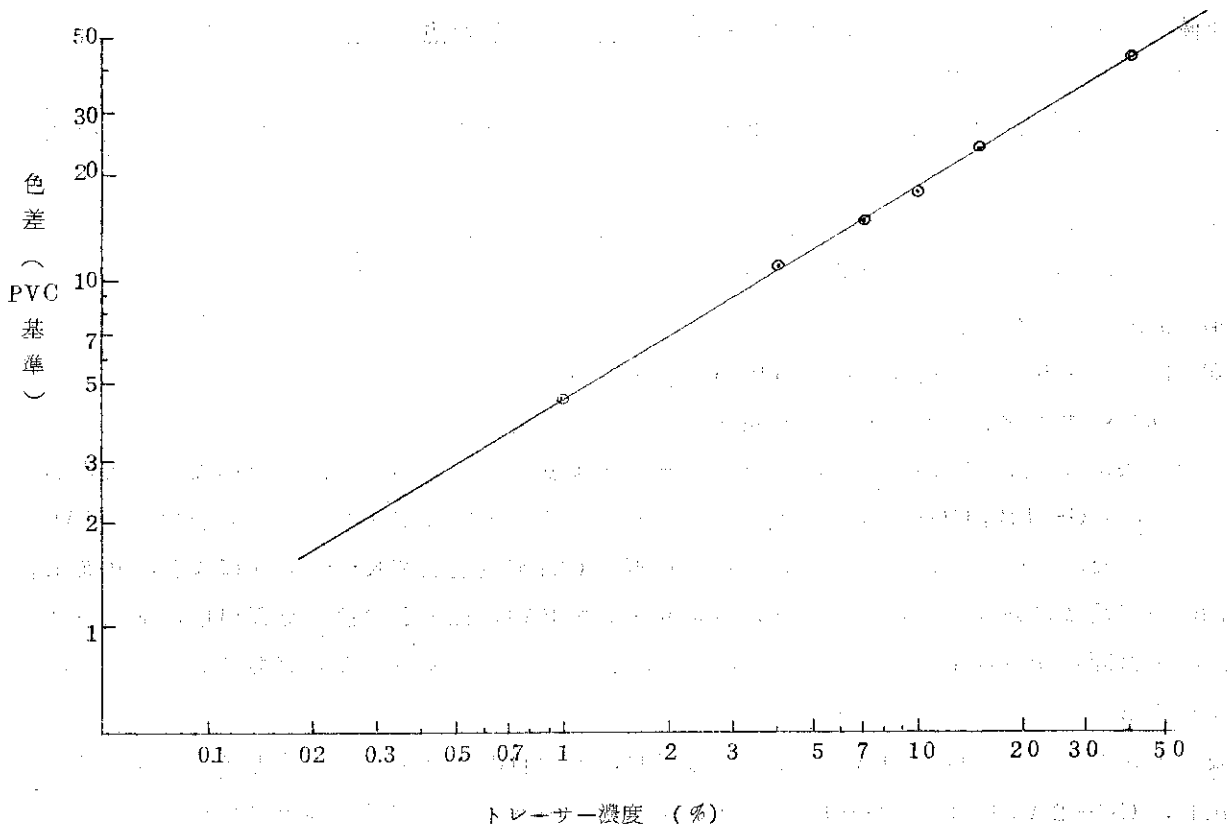


Fig. 6 色差よりトレーサー濃度を求める検量線

4 結果および考察

(1) CG-1A

測定条件は粉体排出速度 75 kg/hr, 撈拌速度 7.5 rpm, 室温で行った。反応機 3 段目, 4 段目, テーブルディスチャージャー出口でのトレーサー濃度測定結果を Table 1 に示す。 θ としては反応機容積 120 kg として計算した値を用いた。トレーサー濃度は各点とも 3~4 回の測定値の平均値より検量線を用いて求めた。反応機 3 段目, 4 段目でサンプリングしたときの反応機容積はこれより小さい。

3 段目及び 4 段目サンプリング点までの容積を V_1, V_2 とすれば

$$\frac{V}{V_1} \theta = \theta_1, \quad \frac{V}{V_2} \theta = \theta_2 \quad (9)$$

なる関係から

$$\sigma_1^2 = \left(\frac{V}{V_1}\right)^2 \sigma^2, \quad \sigma_2^2 = \left(\frac{V}{V_2}\right)^2 \sigma^2 \quad (10)$$

が得られる。したがって各段における分散は Table 1 に用いた θ により σ^2 を求め, つぎに (10) 式によつて容積の補正を行なえばよいことになる。

Table 1 のデータはかなりバラツキがあるので, これをそのまま用いて計算を行うより一旦グラフに描き, 得られた滑らかな曲線を読みおして計算する方がよい。Fig. 7 にその滞留時間分布曲線を示す。Table 2 にこの曲線より σ^2 を求めるための計算の例を示す。この表と (4), (5) 及び (9), (10) 式を用いて, 3 段目サンプリングでの σ^2 は, いま 3 段目サンプリング位置までの反応機容積を $V_1 = 64$ kg とすれば,

$$\frac{\theta}{\theta_1} = \frac{2.942}{3.601} = 0.817,$$

$$\sigma^2 = \frac{2.480}{3.601} - (0.817)^2 = 0.689 - 0.667 = 0.022$$

$$\sigma_1^2 = \left(\frac{120}{64}\right)^2 \sigma^2 = 0.0775$$

これより (8) 式によつてペクレ数を求めると,

$$0.0775 = \frac{2}{Pe} - 2\left(\frac{1}{Pe}\right)^2 (1 - e^{-Pe}) \quad (11)$$

(11) 式を解いて,

$$Pe = 24.8$$

同様の計算をテーブルフィーダ出口, 4 段目サンプリングのデータを用いて行う。得られた結果を Table 3 にまとめて示す。

この結果からサンプリング点が変わっても, ペクレ数はほとんど変化しないことがわかる。3 段及び 4 段目の C カーブは Fig. 7 にみられるように非常によく似ているので, 同じぐらいのペクレ数が得られても不思議でないが, テーブルフィーダ出口のものはカーブ自体, 形が違つて

いる。それにもかかわらず同じ様な値が得られたのは興味深い。またピークの位置は3段目、4段目、テーブルフィーダ出口の順にずれてくるはずであるが、テーブル出口のものは4段目と同じ所に出る。原因としては3, 4段目のサンプリング点が壁ぎわにあることが考えられる(クローズクリアランス翼を用いているので、中央部よりサンプリングできない)。

もし反応機中の粉の流れが均一でなく、中心部が速く流れるとすれば、壁ぎわでのトレーサー濃度がピークに達したときには、中心部のバイパス流によつてテーブルフィーダ出口でもトレーサー濃度は最大に達してしまふ。それから少し遅れて壁ぎわの流れがテーブルに達する。こう考えれば4段とテーブル出口でピークが重なることも、またテーブル出口のカーブが他のものより尾を引く傾向がはつきりしていることも説明できる。中心部の流速が外周部の流速に比べて速い理由の一つに、本反応機の攪拌で観測された「つれまわり」現象があげられる。この現象は攪拌翼によつて粉体がうまく攪拌されず、粉体が攪拌翼と一語に動いてしまふ状態を云い、この状態では攪拌の効率は著るしく落ちる。

粉体中での翼の抵抗が大きいため、翼のまわりでは粉体層のせん断は起らず、最も粘着力の弱いジャケット面上でせん断が起き、この面上で粉体層が“すべり”を起す。特にCG-1 反応機では反応ガスをジャケット面上に環状に設けられた焼結金属製の多孔板より吹き込んでおり、ガスは外周部を流れやすい。一般に粉体層はガスの吹き込み等によつて空隙率が若干増加すると急激に粘性を減じ流動性を増す。このためパイロット反応機では外周部の粉体層が流動性に富み“つれまわり”しやすい条件にあるといえる。外周部の流動性に富む部分の方が流速が遅い理由は、反応ガスがこの部分を向流の状態に吹き抜け、粉体層を押し上げているためと思われる。

(2) CG-1B

CG-1Aでは攪拌時にPVC粉末と攪拌軸とが一語に動く“つれまわり”現象が起き、攪拌の効率が悪かつた。そこで第1回目の分解点検時に短い方の翼を取り去り、粉体に対する抵抗を減じてみた。これをCG-1B反応機と以後呼ぶことにする。短い翼がどの程度影響をもつていたかをみるため混合実験を行つた。方法はCG-1Aと全く同じである。またトレーサーとして黒インクによる着色粒子を用いた。濃度測定は色差計によつた。結果をTable 4に示す。サンプリング点はテーブルフィーダ出口と製品貯槽出口である。測定条件はCG-1Aの場合と全く同じである。

Table 4を図にしたのがFig. 8, 9である。CG-1Aと異りテーブルフィーダ出口の曲線はピークがはつきりと二つに分かれる。製品貯槽出口ではコンベア内での混合によつて二つのピークはなくなるが、それでもピーク近くに明瞭なショルダーが現われる。

これ等の現象はFig. 10のように反応機内が v_1 の流速で流れる部分(容積 V_1)と v_2 で流れる部分(容積 V_2)に分割されたモデルを考えるとうまく説明できる。事実、伝熱測定の結果を解析して明らかになつたことであるが、反応機内(特に2~4段目)では攪拌軸に近い側の方が有効熱伝導度が高い。これは内側の方が流速が速いためと思われる。またCG-1Aの混合実験においても内側の方が流速が速いと推測される実験事実が観測されたことは前節で述べた。

したがつてCG-1Bにおいても軸側の方が速く流れ、しかも二つのピークがはつきり現わ

れることから考えて、二つの流れの間にはかなり明瞭な境界があるものと推定される。CG-1 Aの内側の短い翼を取り去つたためにCG-1 Bにおいてはこの分離現象がより明瞭になつたのであろう。

Fig. 8, 9 について分散と平均を求める。全体のカーブについてだけでなく二つに分けたカーブについても、それぞれ計算する。

Fig. 10 に示したように、反応機内を二つの部分が並列に結合されていると考え、それぞれの容積を V_1, V_2 とする。流速は v_1, v_2 とする。ピーク下の面積が容積に比例するとし、また各ピークの平均滞留時間によつて流速がきまるとして、 V_1, V_2, v_1, v_2 の割合を求め Table 5 に示した。表中ピーク面積比とあるのは $V_1/V, V_2/V$ を意味する。二つの部分の容積はほぼ等しいことがわかる。

境界面の位置を計算すると攪拌軸より約 54mm の所にある。この位置は逆いかりの翼の内側 10mm の所にあたり、翼の効果が翼より 10mm の所まできり及ばないことを示している。

流速比は $v_1/v, v_2/v$ で表わしてある。二つの流れについて相対速度比を求めると、1.26 になり内側が外側に較べて 26% も速く流れていることがわかる。

二つに分けたピークの形は非対称で長く尾を引いている。この程度の混合では、もし過程が拡散モデルで表現できるとすれば、ピークの形は対称形に近くなるはずである。これは Fig. 11 のような完全混合槽が直列に入つたモデルを考えればよい。 V_p の部分が完全なピストン流であると仮定して V_b を求め Table 5 に示した。

伝熱実験で反応機 1 段目の伝熱が 2~4 段に比べて、格段と優れていたこと（激しい混合の起つていたことを示す。）から考えてこのモデルはかなり実状に近いものと考えられる。 $V_b = 0.165$ となりこれは 1 段目容積の約 80% に相当する。

製品貯槽出口における滞留時間分布曲線では、二つのピークは重なり合つてはつきりしない。これは反応機以後で更に混合が起つているためである。Fig. 8 で点線で示したように二つのピークに分離してみると、各ピーク間の距離はあまり変つていない。しかし形は Fig. 7 のものに比べて尾を引いており、コンベア内でかなり混合が起つていることを示している。実用上の問題として考えれば、コンベア内では反応はほぼ停止しているから、この中での混合は製品のグラフト率の分布を生じないのであまり問題にする必要はない。

表にはまた分散とこれより(8)式を用いて求めたペクレ数の値を示した。全ピークについて求めた場合でも、ペクレ数は約 50 でかなり大きくピストン流に近いことを示している。

(3) CG-2 A

CG-1 はその混合特性は前述したようにピストン流に近く、製品物性上からも好ましいものであつた。しかし伝熱特性が悪く、このままではパイロット反応機には不適當であつた。そこで半径方向の混合をよくし、伝熱をますように作られたのが CG-2 A の翼である。パイロットの攪拌軸の改造を行つてこの型の翼を取りつけて、運転を行つた。伝熱面では非常に優れ満足すべき結果が得られたが、得られる製品の物性が悪かつた。これは滞留時間分布が拡がつたためと推定され、これを確認するためトレーサー法による滞留時間分布の測定を行つた。方法は CG-1 の場合と全く同じである。Table 6 に測定結果を、またそれぞれを図で表わした

ものを Fig. 12, 13 に示す。それぞれテーブルフィーダ出口、製品貯槽出口でサンプリングした結果である。

得られた分布曲線は CG-1 系のものと全く異なり、ブロードなピークを有している。トレーサーの出始める時間も CG-1 で $\theta = 0.8$ 附近であつたのが、0.5 附近と早くなつている。尾を引く傾向は同じ程度で θ が約 2 附近までトレーサーが混入してくる。

Table 7 に計算結果を示す。ペクレ数は約 15 で、CG-1A の 30、CG-1B の 50 に比べて大巾に減少した。これは軸方向の混合がかなり激しくなつたことを意味し、製品物性の上から好ましいことでない。

この反応機より得られたグラフト物を成形し、引張強度、衝撃強度を測定すると、パッチ式の反応器で作つたものに比べ著しく劣つていた。そこで軸方向の混合のみを減らすように工夫したかきこみ型翼を開発、新しく反応機に組み込んだ。この型が CG-2B 反応機である。

(4) CG-2B

CG-2A の分布曲線を見ると、トレーサーの流出が著しく早く、平均滞留時間の半分の時間で出はじめてしまう。攪拌試験装置を用いて試験した結果、この現象の起る原因は、かきこみ用の垂直翼が通過する際、翼の裏側に瞬間的に空隙ができそこへ上方より粉が吸い込まれるためと判つた。そこでこの粉の落ち込みを防ぐため、垂直翼のすぐ後側に水平のひれをつけられた。これが改良点の主な所である。

この反応機による滞留時間分布の測定の結果を Table 8, Table 9 に示す。測定方法は前に述べた方法と同じである。テーブルフィーダ出口、製品貯槽出口それぞれについて結果を図にしたのが Fig. 14, 15, 16, 17 である。

2回測定を行つているが、それぞれ PVC 流量を Run 1 では 60 kg/hr、Run 2 では 40 kg/hr にして実験を行なつた。

トレーサーの出始めの時間は $\theta = 0.6$ と CG-2A よりやや遅くなり、また分布曲線の形もややシャープになつている。水平翼の効果は曲線の形からだけでもかなりあることが判るが、よりはつきりさせるためペクレ数を求めてみる。結果は Table 10 にまとめて示す。

ペクレ数は 30 前後になり、CG-1A の水準にまで回復した。これは水平翼が軸方向混合の防止に非常に役立つことを示す。またこの反応機を用いて運転を行つたが、反応温度が最適温度に制御された状態で極めて物性の優れた製品が得られた。

Table 1. CG-1A 混合実験データ

時間 (min)	トレーサー濃度 (C/Co)			θ *1)
	3 段目	4 段目	テーブルフイダ出口	
3.0	0.038	—	—	0.31
4.0	0.042	0.063	—	0.42
6.0	0.150	0.043	0.039	0.62
7.0	0.621	0.048	0.040	0.73
8.0	0.544	0.138	0.044	0.83
8.5	—	—	0.182	0.89
9.0	0.181	0.352	0.328	0.94
9.5	—	—	0.508	0.98
9.7.5	—	—	0.501	1.02
10.0	0.081	0.420	0.442	1.04
10.2.5	—	—	0.378	1.07
10.5	—	—	0.367	1.09
10.7.5	—	—	0.244	1.12
11.0	0.046	0.315	0.199	1.15
11.2.5	—	—	0.168	1.17
11.5	0.046	0.294	0.153	1.20
11.7.5	—	—	0.141	1.23
12.0	0.043	0.191	0.148	1.25
12.2.5	—	—	—	1.28
12.5	0.041	0.108	0.118	1.30
13.0	0.031	0.059	—	1.35
13.5	0.025	0.058	0.081	1.41
14.0	0.026	0.052	0.066	1.46
15.1	0.024	0.038	—	1.56
16.5	—	—	0.052	1.72
17.0	0.013	—	—	1.77
18.0	0.014	0.018	—	1.88
18.5	—	—	0.006	1.93

*1) θ は反応機容積 120 kg として計算した。

Table 2 CG-1A 3段目サンプリング孔での
滞留時間分布の計算

θ	C	θ^2	$C \cdot \theta^2$	$C \cdot \theta$
0.55	0.013	0.25	0.0033	0.0065
0.55	0.045	0.303	0.0136	0.0248
0.6	0.110	0.36	0.0396	0.0660
0.65	0.280	0.423	0.1183	0.182
0.7	0.500	0.49	0.2450	0.350
0.75	0.647	0.563	0.356	0.485
0.80	0.613	0.64	0.392	0.490
0.85	0.488	0.723	0.353	0.415
0.90	0.295	0.81	0.239	0.266
0.95	0.172	0.903	0.155	0.163
1.00	0.118	1.00	0.118	0.118
1.05	0.085	1.10	0.0935	0.0893
1.10	0.063	1.21	0.0762	0.0693
1.15	0.047	1.32	0.0620	0.0540
1.20	0.035	1.44	0.0504	0.0420
1.25	0.026	1.56	0.0405	0.0325
1.30	0.019	1.69	0.0321	0.0247
1.35	0.014	1.82	0.0254	0.0189
1.40	0.011	1.96	0.0216	0.0154
1.45	0.008	2.11	0.0169	0.0116
1.50	0.006	2.25	0.0135	0.0090
1.55	0.004	2.41	0.0097	0.0062
1.60	0.002	2.56	0.0051	0.0032
$\Sigma C = 3.601$		$\Sigma C \theta^2 = 2.480$		$\Sigma C \theta = 2.942$

Table 3 CG-1A反応機の混合特性

サンプリング点	$\bar{\theta}$	σ^2	V_1 *1)	σ_1^2 *2)	Pe
3 段目サンプリング孔	0.817	0.022	64.0	0.0775	24.8
4 段目	1.072	0.037	91.3	0.064	30.2
テーブルフィーダー 出口	1.150	0.061	120	0.061	31.8

*1) サンプリング点までの反応機容積 (kg)

*2) 反応機容積で (11)式に従い補正した真の分散値

Table 4 CG-1Bの混合実験データ

テーブルフィーダー 出口		製品貯槽 出口	
PVC 積算流量	トレーサー濃度	PVC 積算流量	トレーサー濃度
77kg	0	100kg	0
99	50	106	32
106	145	111	145
111	113	116	152
115	60	121	140
121	68	126	105
127	145	133	95
133	101	140	83
146	69	153	50
158	10	164	31
169	23	181	16
192	0.5	198	11
227	17	227	03

Table 5 CG-1B混合実験解析結果

	テーブルフィーダ出口			製品貯槽出口		
	第1ピーク	第2ピーク	全ピーク	第1ピーク	第2ピーク	全ピーク
$\bar{\theta}$	0.940	1.200	1.080	0.985	1.262	1.088
$\bar{\theta}$ の比	0.872	1.110	1.00	0.905	1.16	1.00
ピーク面積比	0.462	0.538	1.00	0.612	0.388	1.00
流速比	1.110	0.872	1.00	1.16	0.905	1.00
σ^2	0.0125	0.020	0.035	0.003	0.031	0.046
ペクレ数	159	99	55	667	63	42
V_b	0.165	0.200	-	-	-	-

Table 6 CG-2A混合実験データ

テーブルフィーダ出口		製品貯槽出口	
θ	トレーサー濃度	θ	トレーサー濃度
0.50	0	0.50	0
0.60	3.6	0.60	1.5
0.67	4.0	0.67	2.7
0.69	5.6	0.69	3.2
0.72	5.2	0.72	3.7
0.76	5.6	0.75	4.2
0.87	6.2	0.80	4.8
1.15	5.4	0.87	5.3
1.27	4.0	0.94	5.4
1.39	3.4	1.01	5.3
1.50	2.5	1.08	5.3
1.60	1.5	1.15	4.4
1.80	1.1	1.27	5.4
1.97	0.8	1.39	3.7
		1.50	2.0
		1.71	1.8
		1.89	1.1
		1.97	0.8

Table 7 CG-2A反応機の混合特性

サンプリング点	ΣC	$\Sigma C\theta$	$\Sigma C\theta^2$	$\bar{\theta}$	σ^2	ペクレ数
テーブルフィーダ出口	107.3	119.0	145.7	1.110	0.127	14.7
製品貯槽出口	98.8	116.9	150.7	1.182	0.126	14.8

Table 8 CG-2B 混合実験データ (Run 1)

テーブルフィーダ出口		製品貯槽出口	
θ	トレーサー濃度	θ	トレーサー濃度
0.59	1.1	0.69	0.65
0.69	1.55	0.73	1.05
0.77	3.4	0.78	2.05
0.83	4.0	0.82	2.45
0.85	4.5	0.87	3.10
0.89	4.8	0.91	3.45
0.92	5.3	0.94	3.9
0.99	5.5	0.99	4.1
1.09	4.8	1.03	4.1
1.13	4.3	1.12	3.9
1.19	3.7	1.33	2.2
1.28	2.8	1.43	1.75
1.36	1.9	1.51	1.05
1.45	1.2	1.60	0.75
1.60	0.7	1.69	0.45
1.90	0.15	1.84	0.15

Table 9 CG-2B 混合実験データ (Run 2)

テーブルフィーダ出口		製品貯槽出口	
θ	トレーサー濃度	θ	トレーサー濃度
0.66	0.7	0.65	0.3
0.73	2.6	0.72	1.0
0.77	2.8	0.79	1.7
0.84	3.5	0.84	2.3
0.89	3.9	0.88	2.7
0.93	4.5	0.90	3.5
0.96	4.2	0.93	3.9
0.98	4.5	0.94	3.8
1.00	4.5	0.96	4.1
1.02	4.6	0.97	3.8
1.03	4.4	0.99	4.1
1.05	4.5	1.00	4.3
1.06	4.8	1.02	4.3
1.08	4.8	1.04	4.5
1.10	4.5	1.05	4.1
1.12	4.5	1.07	4.3
1.14	4.7	1.09	4.1
1.16	4.4	1.12	4.3
1.19	3.5	1.17	4.0
1.24	3.6	1.21	3.9
1.29	3.2	1.26	3.1
1.45	1.9	1.46	1.7
1.55	1.0	1.63	0.8
1.73	0.9	1.76	0.6
1.87	0.3	1.85	0.4
1.95	0.2	1.92	0.3

Table 10 CG-2B反応機の混合特性

Run 1

サンプリング点	ΣC	$\Sigma C\theta$	$\Sigma C\theta^2$	$\bar{\theta}$	σ^2	ベクレ数
テーブルフィーダ出口	62.17	66.35	74.39	1.066	0.058	33.4
製品貯槽出口	48.87	55.16	64.80	1.129	0.052	37.4

Run 2

サンプリング点	ΣC	$\Sigma C\theta$	$\Sigma C\theta^2$	$\bar{\theta}$	σ^2	ベクレ数
テーブルフィーダ出口	62.67	70.76	84.53	1.128	0.076	25.3
製品貯槽出口	54.28	63.41	78.10	1.167	0.078	24.6

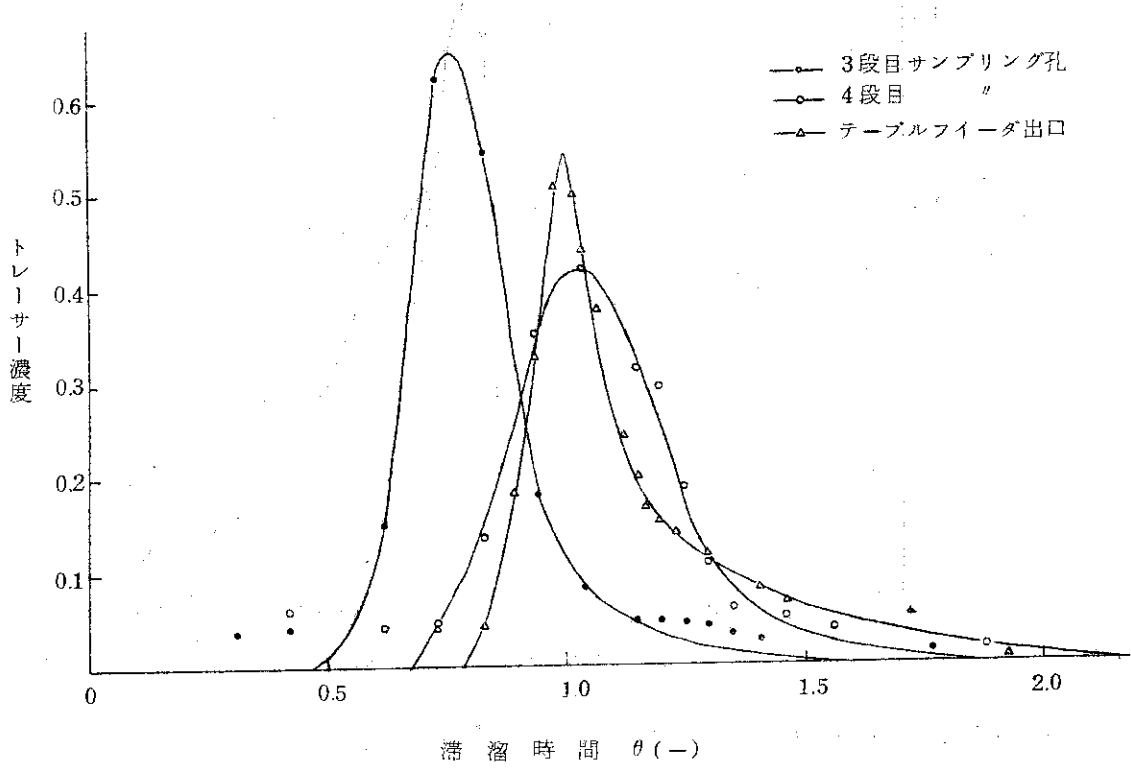


Fig. 7 CG-1Aの滞溜時間分布曲線

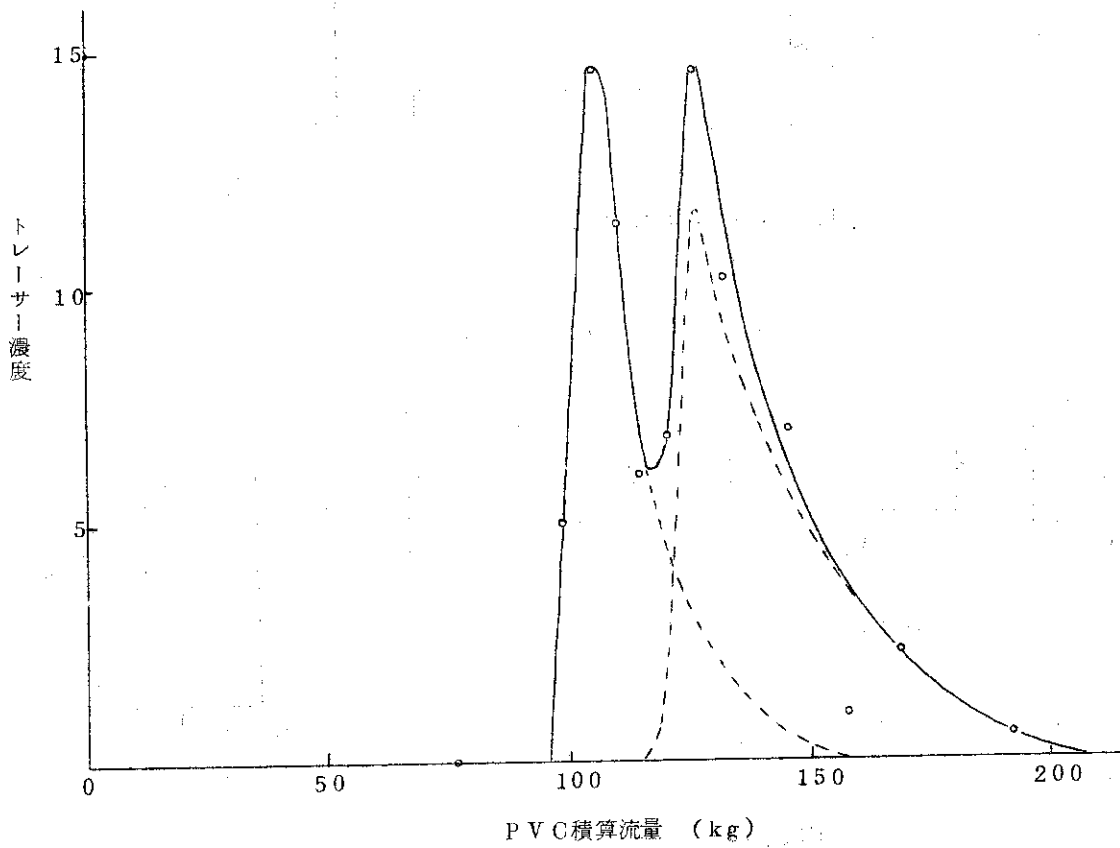


Fig. 8 CG-1Bテーブルフィーダ出口における滞溜時間分布曲線

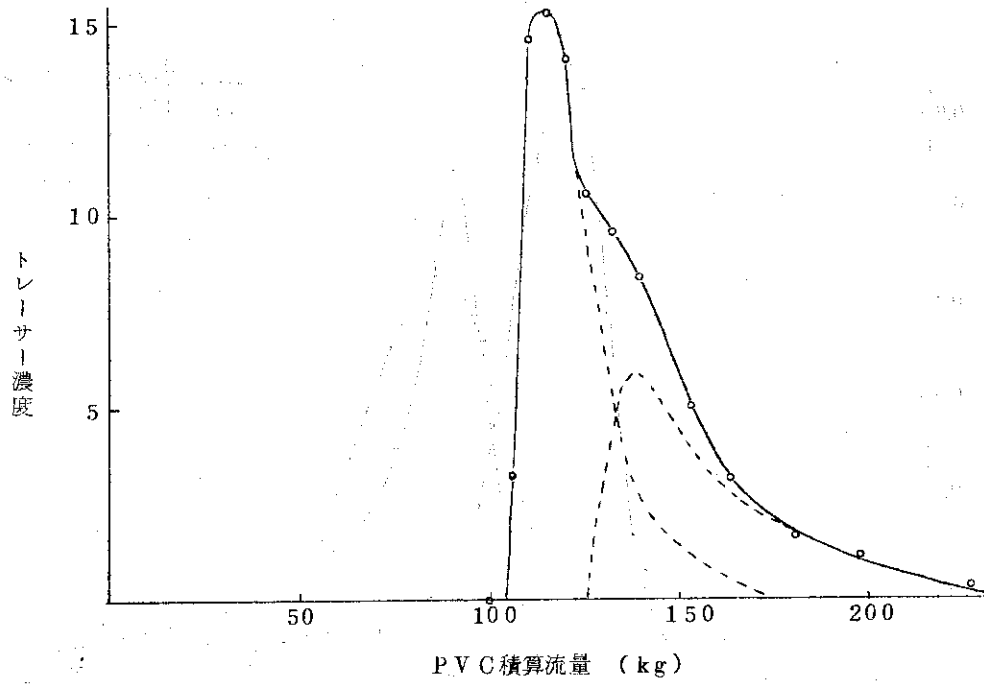


Fig. 9 CG-1B製品貯槽出口における滞留時間分布曲線

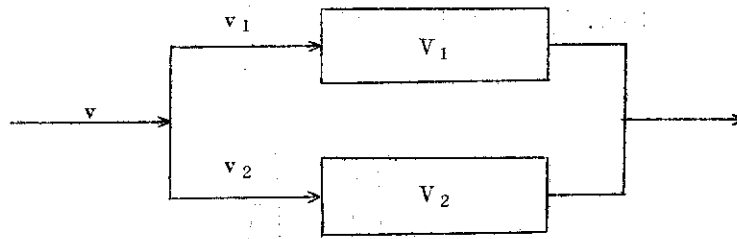


Fig. 10 CG-1B反応機中の流れのモデル

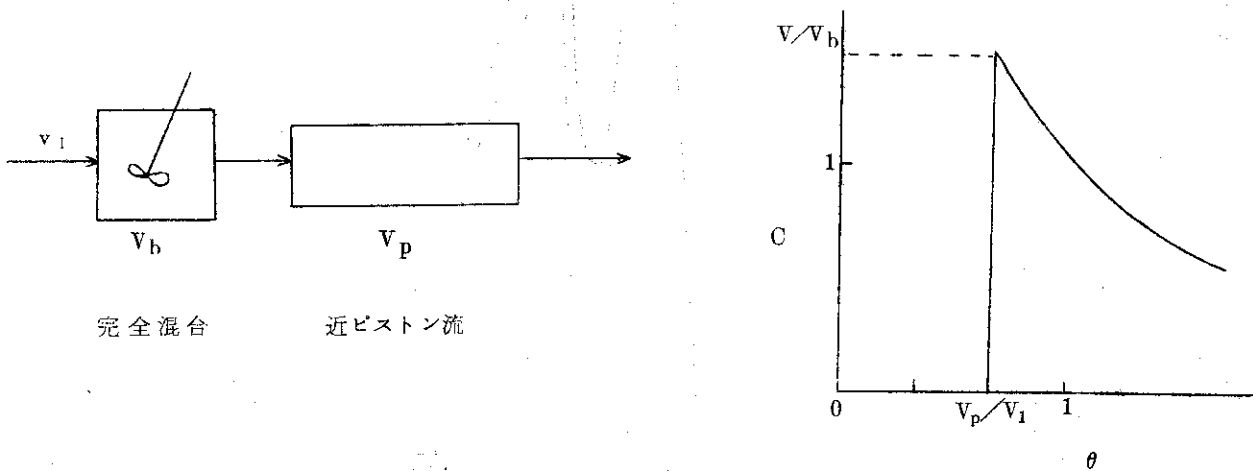


Fig. 11 CG-1B混合モデル

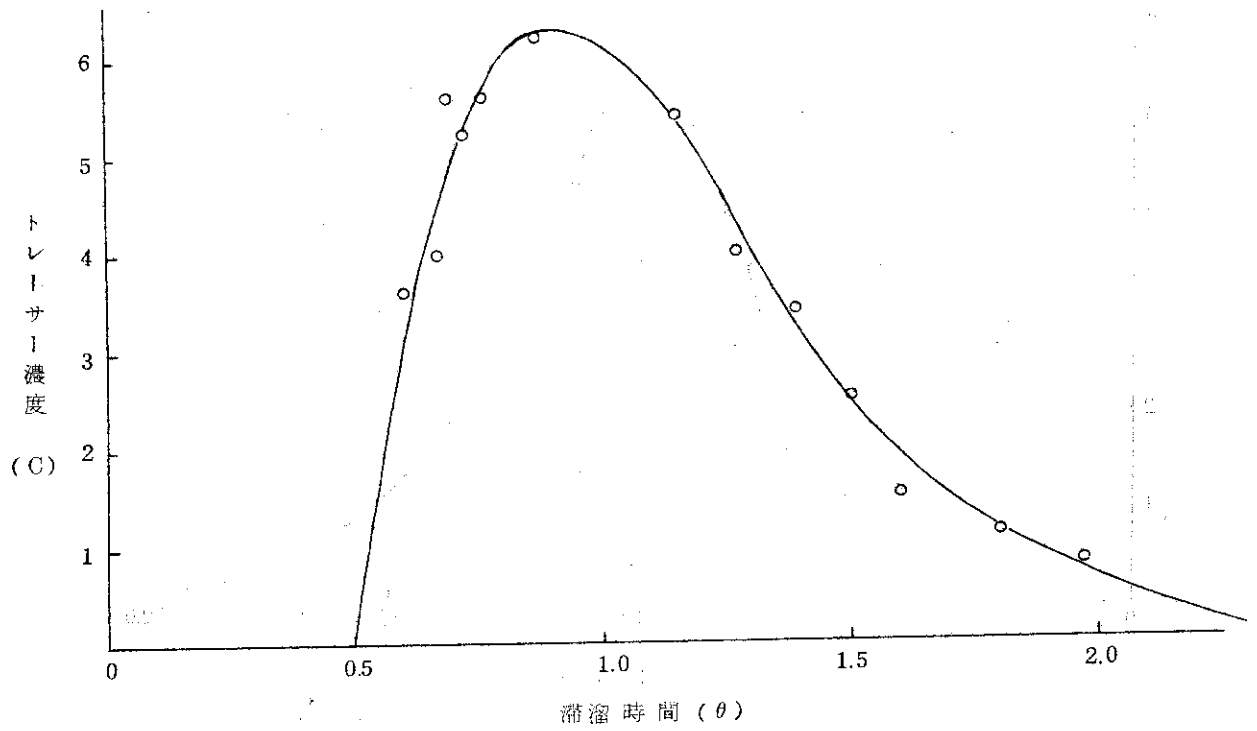


Fig. 12 CG-2Aテーブルフィーダ出口における滞留時間分布曲線

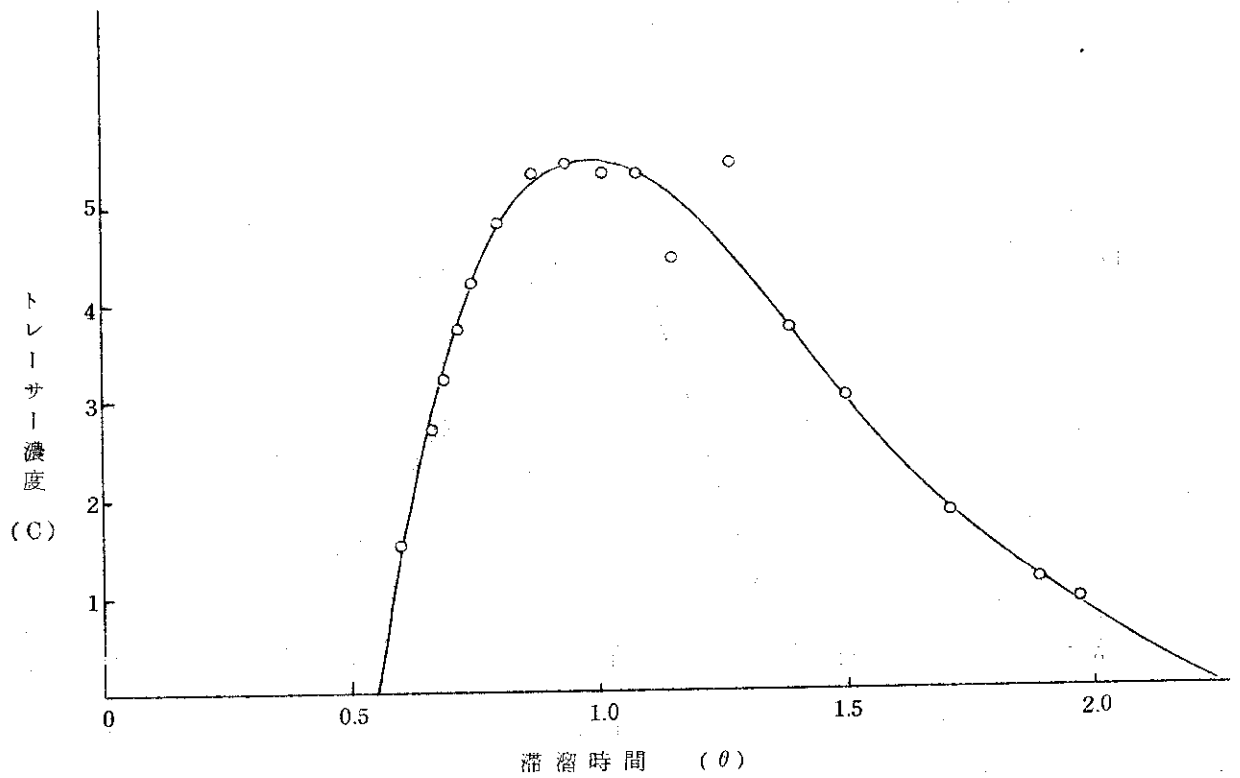


Fig. 13 CG-2A製品貯槽出口における滞留時間分布曲線

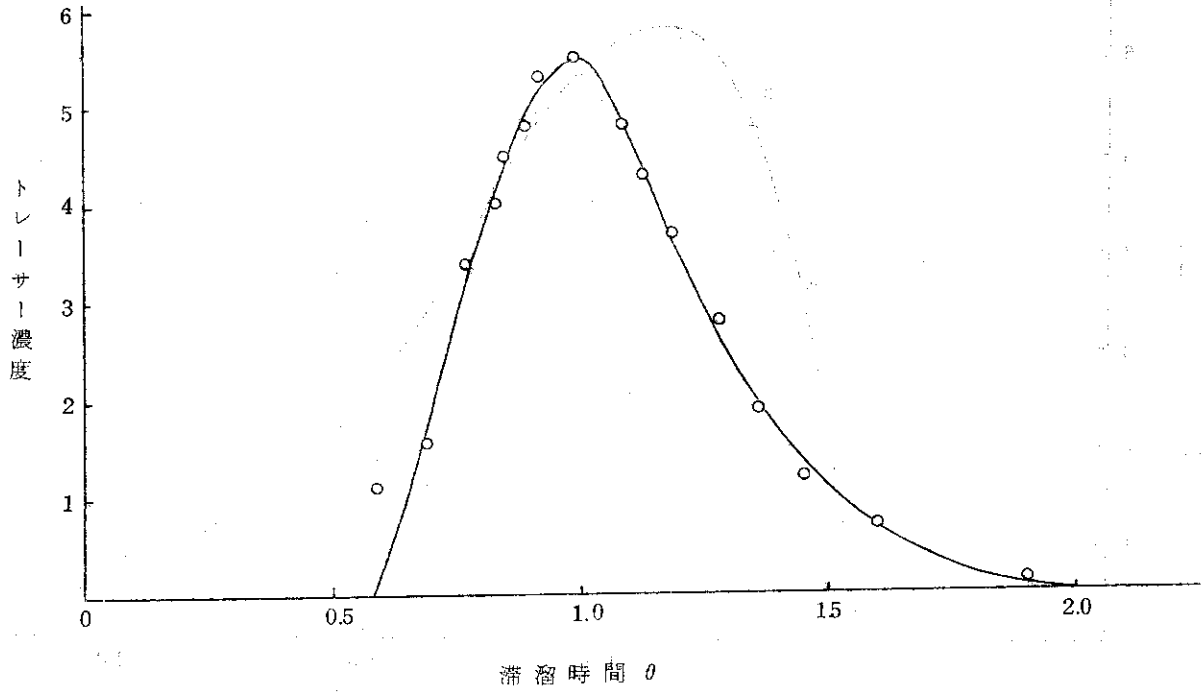


Fig. 14 CG-2Bテーブルフィーダ出口における滞留時間分布曲線 (Run 1)

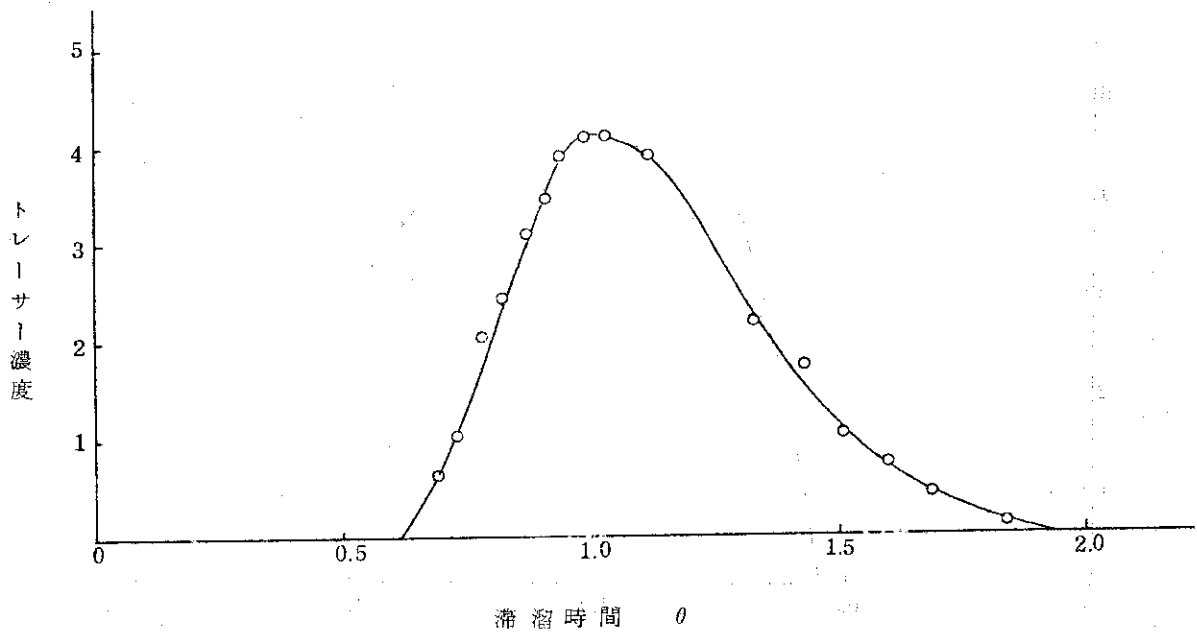


Fig. 15 CG-2B製品貯槽出口における滞留時間分布曲線 (Run 1)

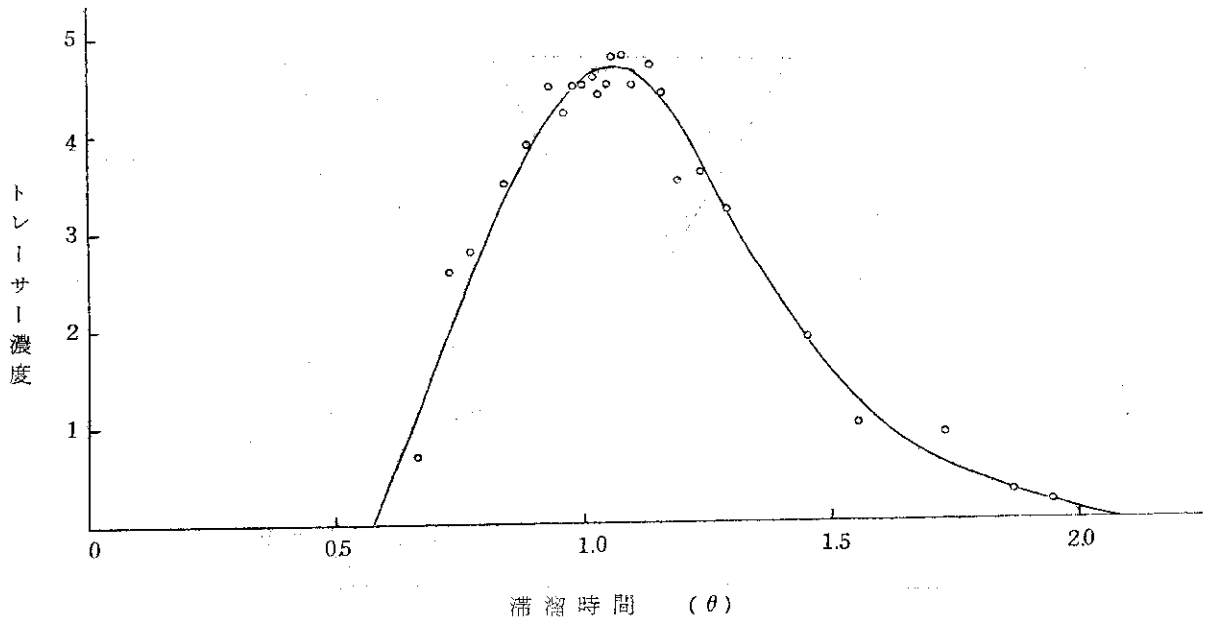


Fig.16 CG-2Bテーブルフィーダ出口における滞留時間分布曲線 (Run 2)

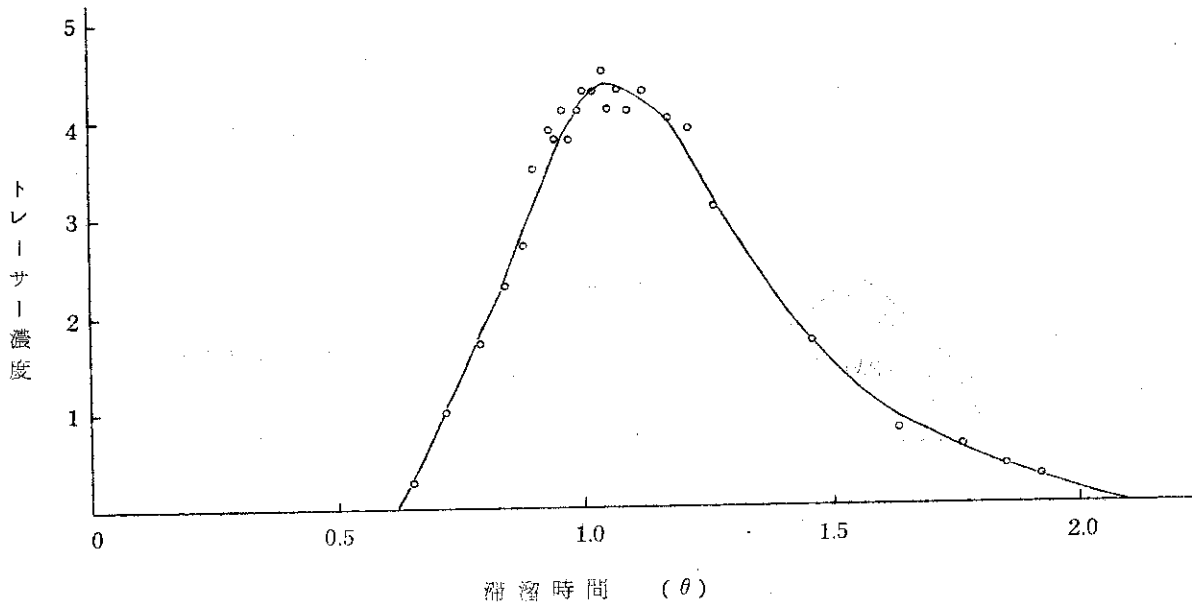


Fig.17 CG-2B製品貯槽出口における滞留時間分布曲線 (Run 2)

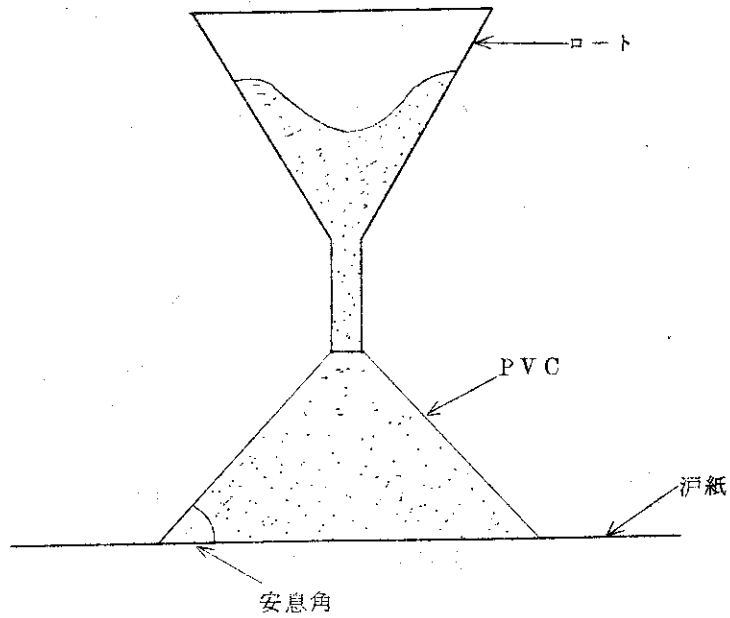


Fig.18 安息角

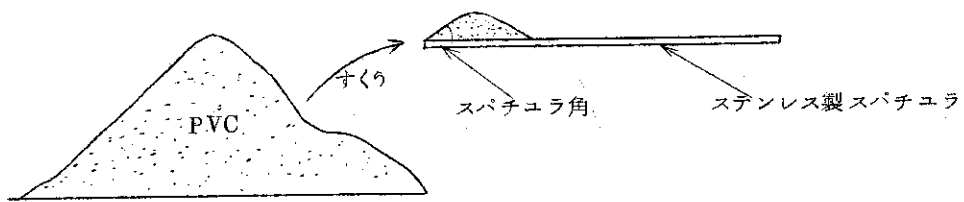


Fig.19 スパチュラ角

5 結 論

攪拌移動層型反応機を用いて、最適物性を有するPVC グラフト物を得るためには、攪拌翼に特殊な形状のものを用い低い所要動力で駆動でき、しかも半径方向の混合効率が優れている一方、軸方向の混合が少いようにしなければならない。我々はこの目的のため新型翼を開発、この試験のため反応機の改造を行い、全部で4種類の攪拌翼を試した。この結果、最終的に以上のすべての点を満足するものとしてCG-2B型が開発された。

4種類の翼についての結果をまとめてTable 11に示す。

CG-2Bでは攪拌速度が20rpmと、CG-1Aの場合の3倍も高速であるのに、ほぼ同じベクレ数が得られた。

又各実験それぞれ得られた分布曲線の形は、厳密には拡散モデルを仮定して得られる分布曲線とは異なる。これはこのモデルが適用できないことを示しているが、他のモデル(例えば槽列モデル)を用いても、同じ問題がやはり起るので、ここでは便宜上拡散モデルが適用できるとしてベクレ数を求めた。

PVC流量は実際の運転条件よりかなり大きい。これは混合実験ではブタジエンガスがサンプリングの方法上の制限から使用できず、窒素気流中に行なわれたためである(ブタジエン気流中ではPVC粉体層は流動性が減少し粘着性を増す)。

また流量はトレーサーに使用した着色粒子が混入すると不安定になる。着色粒子の混入によつてPVCの流動性が減るため、特にトレーサーがテーブルフィーダ出口にかかると($\theta = 1$ の近く)急激にPVC流量が落ちる。極端な場合には初期の流量の1/10程度に迄落ちる。

しかしCG-2Bの実験で、流量を変えて行つたがベクレ数はあまり変わらないという結果が得られたので、このトレーサーの混入によるPVC流量の変化は実験精度にそれほど重大な影響は及ぼさないと思われる。

トレーサーがPVCの流動性に及ぼす影響については補章で詳しく述べる。

CG-2系の反応機の照射運転で得られた製品物性と混合実験の結果をあわせて考えると、製品物性と反応機内滞留時間分布の間に密接な関係があり、良好な物性を得るためにはCG-2B程度の分布の鋭どさを有していなければならないといえる。

Table 11 テーブルフィーダ出口における各反応機の混合特性

反応機型	ジャケット温度	攪拌速度	PVC流量	$\bar{\theta}$	σ^2	ベクレ数
CG-1A	20°C	6 rpm	75kg/hr	1.150	0.031	31.8
CG-1B	20"	6 "	71 "	1.080	0.035	55.0
CG-2A	60"	6 "	90 "	1.110	0.127	14.7
CG-2B	20"	20 "	60 "	1.066	0.058	33.4
"	20"	20 "	39 "	1.128	0.076	25.3

6 記 号

- C_0 : 使用したトレーサー初期濃度 (%)
 C : サンプルング点でのトレーサー濃度 (%)
 t : トレーサー注入後の経過時間 (hr)
 \bar{t} : 平均滞留時間 (-)
 W : PVC 流量 (kg/hr)
 V : 反応機容積 (kg)
 θ : 無次元時間 (-), (3)式で定義される
 $\bar{\theta}$: 滞留時間分布曲線の平均値
 σ^2 : " " " の分散値
 D : 軸方向混合係数 (cm²/sec)
 Pe : ペクレ数 (-)
 u : PVC の反応機内平均流速 (cm/sec)
 L : 反応機長さ (cm)

7 参 考 文 献

- 1) JAERI-memo 2947 (1968)
- 2) 日特願 昭46-82429
- 3) O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering" p. 263, Wiley, (1964)
- 4) 日特公 昭43-27114
- 5) Carr, R.L. ; Chem. Eng., Jan. 18 (1965)

6 記 号

- C_0 ; 使用したトレーサー初期濃度 (%)
 C ; サンプルング点でのトレーサー濃度 (%)
 t ; トレーサー注入後の経過時間 (hr)
 \bar{t} ; 平均滞留時間 (-)
 W ; PVC 流量 (kg/hr)
 V ; 反応機容積 (kg)
 θ ; 無次元時間 (-), (3)式で定義される
 $\bar{\theta}$; 滞留時間分布曲線の平均値
 σ^2 ; " " " の分散値
 D ; 軸方向混合係数 (cm²/sec)
 Pe ; ペクレ数 (-)
 u ; PVC の反応機内平均流速 (cm/sec)
 L ; 反応機長さ (cm)

7 参 考 文 献

- 1) JAERI-memo 2947 (1968)
- 2) 日特願 昭46-82429
- 3) O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering" p. 263, Wiley, (1964)
- 4) 日特公 昭43-27114
- 5) Carr, R.L. ; Chem. Eng., Jan. 18 (1965)

8 補章 PVC及びトレーサー粒子の流動性について

(1) 目的

PVCパイロット装置の滞留時間分布を測定するときに、トレーサーとしてインク着色黒色粒子を挿入することによつて、テーブルフィーダからの粉体排出速度が大巾に減少する。この異常性を粉体の流動特性から調べる。

(2) 実験方法

(2)-1 試料

ポリ塩化ビニル (ニポリット S L……チツソ K. K 製)

滑剤……ステアリン酸鉛

黒色 PVC ……上記 PVC を黒インクで着色したもの

以上を配合して下に記すような混合試料を調製する。

試料名	PVC	滑剤量	
W-0.1	白	0.1PHR	スーパーミキサーで混合, 40~60メッシュの粉を使用
B-0	黒	0	
B-0.1	〃	0.1PHR	スパチュラで混合
B-0.5	〃	0.5 〃	
B-1.0	〃	1.0 〃	

(2)-2

a 安息角

沪紙上に一定速度で PVC を流し、分度器で堆積した粉の底角を測定 (Fig.18)

b スパチュラ角

巾 2.5 cm のステンレス製スケールで PVC 粉末をすくい、底角を測定 (Fig.19)

c 圧縮度

25ml のメスシリンダーに PVC を充填し、ゆるみ見掛比重 (A)、固め見掛け比重 (P) を測定する。圧縮度は次式で計算される。

$$\text{圧縮度 (C)} = \frac{100(P-A)}{P}$$

d 均一度

ふるい振盪器で粒度分布を測定する。使用したフルイは 48, 60, 80, 100, 115, 150, 170, 200, 各メッシュのもの。振盪時間は 20 分間である。

サンプルの 60% (重量) が通過するふるいの目開きと 10% が通過するふるいの目開きの比を均一度とする。

(3) 実験結果

粉体の流動性を知る方法の一つに Carr の方法⁵⁾がある。これは前節で述べた実験項目について Table 12 に示したような指数を与え、全項目について得られた指数より、総合指数を求め、これから流動性の程度を知るものである。以下に各項目についての測定値とそれに対応する Carr 指数を示す。

Table 13 に安息角、Table 14 にスパチュラ角の測定結果を示す。

圧縮度の結果を Table 15 に示す。“ゆるみ見掛け比重”は、2.5 ml メスシリンダーに静かに PVC を充填したときの値，“固め”は充分メスシリンダーに衝撃を加えて密に充填したときの値である。

ふるい分析の結果を Table 16 に示す。表中の通過量及び通過率は積算値であり、ともに重量基準で表わされる。この結果より求めた均一度と指数を Table 17 に示す。

(4) 考 察

Table 18 に各測定値より求めた指数とその総合指数を示す。実験結果より判断すると、PVC の流動性に関する 4 因子のうち、スパチュラ角および安息角に W-0.1 と B 系列との間で大きな差が見出される。これらは粉粒体の摩擦係数に関係した値であり、B 系列の PVC は W に比べてかなり大きな摩擦係数を有していることが推察される。

一方、圧縮度あるいは均一度にもとづく流動性指数は Pb-S t を加えた場合には W と B との差があまりない。したがって、かさ密度や粒度分布は PVC の場合には、流動性に対する寄与は大きくないと考えられる。

その結果、結論として B 系列の流動性の低下は染料による着色により粉体の表面状態が変化し、摩擦係数が増大したためと考えられる。

ステアリン酸鉛は微粉末で流動性は極めてよい。実験結果からも明らかのように、Pb-S t の添加によつて著しく流動性があがっている。しかし総合指数からも明らかのように、添加量 0.1~1.0 PHR の範囲では添加量を変えても指数の変化は見られなかつた。したがって、Pb-S t を加えても黒インク着色 PVC が原料 PVC と同じ流動性を示すには至らない。

粉体の付着現象の原因はいろいろあつてはつきりした結論は出されていないが、静電気、磁気、粘着剤による場合を除けば、一般には粒子相互の引力と水分によるものが主なものである。特に極微粉末でない限り、後者が大部分を占めている。非常に乾燥したガス中か真空中でない限り、湿度のため粒子表面には水分が吸着されており、二粒子が相接した点の周囲に水膜を作つて、粒子を相互に吸引し付着をひき起す。

黒インクを着色剤として使用した場合には溶媒として用いたメタノールと共に多量の水(インク)が PVC 粒子内に浸入している。これが風乾程度では抜けきらない吸着水となり、粉体の付着、摩擦の増加に寄与しているものと考えられる。

Table 12 粉体の流動性指数 (Carr)⁵⁾

流動性の程度	流動性指数	架橋防止対策	安息角		圧縮度		スパチュラ角		均一度*		粘着度**	
			度	指数	%	指数	度	指数	単位	指数	%	指数
最も良好	90~100	不必要	<25	25	<5	25	<25	25	1	25		
良好	80~89	不必要	26~29	24	6~9	23	26~30	24	2~4	23		
			30	22.5	10	22.5	31	22.5	5	22.5		
かなり良好	70~79	不必要	31	22	11	22	32	22	6	22		
			32~34	21	12~14	21	33~37	21	7	21		
普通	60~59	バイプレーターが必要の場合がある	35	20	15	20	38	20	8	20		
			36	19.5	16	19.5	39	19.5	9	19		
あまり良くない	40~59	必要	37~39	18	17~19	18	40~44	18	10~11	18		
			40	17.5	20	17.5	45	17.5	12	17.5		
非常に悪い	0~19	特別な装置と技術が必要	41	17	21	17	46	17	13	17		
			42~44	16	22~24	16	47~59	16	14~16	16		
			45	15	25	15	60	15	17	15	<6	15
			46	14.5	26	14.5	61	14.5	18	14.5	7~9	14.5
			47~54	12	27~30	12	62~74	12	19~21	12	10~29	12
			55	10	31	10	75	10	22	10	30	10
			56	9.5	32	9.5	76	9.5	23	9.5	31	9.5
			57~64	7	33~36	7	77~89	7	24~26	7	32~54	7
			65	5	37	5	90	5	27	5	55	5
			66	4.5	38	4.5	91	4.5	28	4.5	56	4.5
			67~89	2	39~45	2	92~99	2	29~35	2	57~79	2
			90	0	>45	0	>99	0	>35	0	>79	0

*粒状または粒状の粉で均一度が測定できる場合はこの値を使用する。*粘着性の強い微粉で粘着度が測定できる場合はこの値を使用する。

Table 13 安息角

サンプル名	安息角(度)	Carr 指数
W-0.1	30	22.5
B-0	45	15
B-0.1	35	20
B-0.5	35	20
B-1.0	35	20

Table 14 スパチュラ角

サンプル名	スパチュラ角	Carr 指数
W-0.1	30	24
B-0	70	12
B-0.1	45	17.5
B-0.5	45	17.5
B-1.0	45	17.5

Table 15 圧縮度

サンプル名	体積 (ml)		粉重量 (g)	かさ密度		圧縮度	Carr 指数
	ゆるみ	固め		ゆるみ	固め		
W-0.1	14.2	13.8	9.10	0.64	0.65	2.7	25
B-0	13.6	11.2	7.16	0.53	0.64	17.7	18
B-0.1	14.5	13.4	8.58	0.59	0.64	7.7	23
B-0.5	14.2	13.3	8.60	0.61	0.65	6.3	23
B-1.0	14.2	13.0	8.50	0.60	0.65	8.6	23

Table 16 粒度分布

ふるい目開き (メッシュ)	W - 0.1		B - 0	
	通過量 (g)	通過率 (%)	通過量 (g)	通過率 (%)
48	2	0.4	2	0.4
60	450	79.4	415	73.9
80	510	89.9	490	87.3
100	513	90.4	499	88.9
115	548	96.6	535	95.3
150	559	98.5	554	98.8
170	565	99.5	559	99.6
200	568	100.0	562	100.0

Table 17 均一度

サンプル名	10%通過目開き	60%通過目開き	均一度	Carr 指数
W-0.1	0.295	0.277	1.06	25
B-0	0.295	0.268	1.10	25

Table 18 Carr 指数

サンプル名	安息角	スパチュラ角	圧縮度	均一度	総合指数
W-0.1	22.5	24	25	25	96.5
B-0	15	12	18	25	70
B-0.1	20	17.5	23	25	85.5
B-0.5	20	17.5	23	25	85.5
B-1.0	20	17.5	23	25	85.5