

JAERI-M

7 8 3 3

加圧乳化水溶液系におけるテトラフルオル  
エチレン-プロピレン混合気体の気泡の挙動

1978年8月

渡辺 博正・岡本 次郎

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

加圧乳化水溶液系におけるテトラフルオルエチレン-プロピレン混合気体の気泡の挙動

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場  
渡辺 博正・岡本 次郎

(1978年8月4日受理)

テトラフルオルエチレンとプロピレンの放射線乳化共重合反応に関する、主として工学的研究を行なうことを目的として、連続重合反応装置を製作し、これまで多くの運転を実施した。

試運転以来、これまでにいくつかのトラブルが生じたが、いずれも適切な措置により改善され、正常な運転が円滑に行なえるようになった。

E P F - 5 と E P F - 6 の運転で、設計・製作時には予想しなかったガス循環ラインへのラテックスの混入、および、ラテックス循環ラインへの多量のモノマーガスの混入があり、ガス状モノマーと乳化水溶液（ラテックス）との混合により、循環液がクリーム状になるという現象が生じた。この現象は、正常な運転を阻害するだけでなく、実験結果の解析をも困難にするものと考えられた。

この報告では、加圧下における気相モノマーと乳化水溶液の挙動、および乳化水溶液の泡立ちと気液分離速度におよぼす攪拌速度、圧力、気相モノマー組成等の影響を明らかにすることを目的に、透視型オートクレーブによる観察と気液分離速度の測定を試み、次の点を明らかにした。(1) 攪拌速度の増加に伴い気液分離は困難となる。(2) 攪拌速度が一定の条件下では、攪拌時間の増加とともに気液分離時間は増大するが、その増加速度は攪拌時間とともに減少する。(3) プロピレン濃度の減少、圧力の増加、乳化剤濃度の増加およびアルコールの添加により、気液の分離に要する時間は増大する。

これらの現象は、気泡の細分化と合一および気液の密度差に起因しているものと考えられた。

Bubbles Behavior of The Mixture of Tetrafluoroethylene  
and Propylene in Emulsifier-Water System under Pressure

Hiromasa WATANABE and Jiro OKAMOTO

Pilot Scale Research Station,  
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment,  
JAERI

( Received August 4, 1978 )

The flow apparatus for radiation-induced copolymerization of tetrafluoroethylene with propylene has operated satisfactorily, except some troubles dealt with suitable measures.

In operation of EPF-5 and EPF-6, however, the mixing of latex with monomer gas in the gas recycling line and the occulsion of large amount of gaseous monomer in latex in the latex recycling line made the fluid creamy, not anticipated in design of the apparatus.

The phenomena hinder smooth operation of the apparatus and analysis of the data.

The separation rate of gas and liquid and the separation phenomena under pressure were measured with a visible autoclave in order to clarify the behavior of emulsified water and the factors influencing the separation of gas and liquid.

In conclusion, the separation becomes difficult as the stirring speed increases. The separation time increases with stirring time, and the increment of separation time decreases with stirring time. At low propylene concentrations and high pressures, the separation rate becomes small. The separation time increases with increase of the amounts of emulsifier and alcohol added.

These phenomena are explainable by the dispersion and coagulation of bubbles.

Keywords: Latex, Monomer Gas, Bubble, Propylene, Separation Rate, Emulsified Water, Liquid-Gas Mixture

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. 実験 .....	1
2.1 試料 .....	1
2.2 実験装置 .....	1
2.3 実験方法 .....	2
3. 実験結果 .....	2
3.1 オートクレーブ内部の観察 .....	2
3.2 気液分離速度の測定 .....	3
3.2.1 分離時間におよぼす攪拌速度, 攪拌時間の影響 .....	3
3.2.2 分離時間におよぼすガス組成の影響 .....	3
3.2.3 分離時間におよぼす圧力の影響 .....	3
3.2.4 分離時間におよぼす乳化剤濃度の影響 .....	4
3.2.5 分離時間におよぼすアルコール添加の影響 .....	4
4. 考察 .....	4
4.1 気液の分離現象 .....	4
4.2 気泡の浮上速度と液滴の沈降速度 .....	5
4.3 実験条件と気液の分離速度 .....	6
引用文献 .....	7

## CONTENTS

1. INTRODUCTION .....	1
2. EXPERIMENTAL .....	1
2.1 Materials .....	1
2.2 Apparatus .....	1
2.3 Methods .....	2
3. RESULTS .....	2
3.1 Observation of behavior in autoclave .....	2
3.2 Measurement of gas-liquid separation rate .....	3
3.2.1 Effects of stirring rate and stirring time on separation time .....	3
3.2.2 Effect of monomer composition on separation time .....	3
3.2.3 Effect of pressure on separation time .....	3
3.2.4 Effect of emulsifier concentration on separation time .....	4
3.2.5 Effect of alcohol addition on separation time .....	4
4. DISCUSSION .....	4
4.1 Behavior of gas-liquid separation .....	4
4.2 Rising velocity of bubbles and settling velocity of droplet .....	5
4.3 Effects of conditions on rate of gas-liquid separation .....	6
REFERENCES .....	7

## 1. はじめに

テトラフルオリエチレンとプロピレンの放射線乳化共重合に関し、主として工学的な研究を行なうことを目的に、中規模の連続重合反応装置を設計・製作し<sup>1)</sup>、種々の運転を行なった<sup>2)</sup>。

本装置による重合方式は、気液接触槽においてラテックスと気相モノマーを向流接触させ、モノマーの供給を十分に受けたラテックスのみが反応器に送られ反応するというラテックス循環方式を採用している。このために気液接触槽を中心とした気相モノマーの循環ラインとラテックスの循環ラインが設けてある。

本装置の運転 (EPF-5, 6) において<sup>2)</sup>、気相モノマーの循環ラインにラテックスが混入する一方、ラテックス循環ラインのラテックスは気相モノマーを多量に巻き込み、系全体がクリーム状の気液混相状態になってしまうという装置設計時には予想しなかった現象が生じた。

気相モノマー循環ラインへのラテックスの混入は気相モノマー組成の分析上の障害となり、またラテックスへの気相モノマーの巻き込みは、反応器中のラテックスのホールドアップを一定に保つことを困難にするとともに、気相重合の原因となることも予想され、装置の運転上あるいは反応解析上大きな問題となった。

そこで、気相モノマーの加圧下における乳化水溶液はどのような挙動を示すのか、また乳化水溶液の泡立ちと気液分離現象はどのような因子により影響を受けるのかを明らかにすることを目的として、透視型オートクレーブによる観察および気液分離速度の測定を試みた。

## 2. 実験

### 2.1 試料

本実験に用いたテトラフルオリエチレンは旭硝子(株)製のもので重合禁止剤は含まれていない。プロピレンは市販の研究用高純度(99.7%)のものをそのまま使用した。水は蒸留により精製した市販の精製水を、また乳化剤はパーフルオロオクタン酸アンモニウム( $C_7F_{15}COONH_4$ )を主成分とする米国スリーエム社製の乳化剤(FC-143)を用いた。第三ブチルアルコールは市販の特級試薬をそのまま用いた。

### 2.2 実験装置

実験装置は内部を観察することができる透視型オートクレーブと攪拌装置、所定の組成のテトラフルオリエチレンとプロピレンの混合モノマーを充填してあるモノマーボンベおよび高圧ライン、バルブ等から構成されている。

透視型オートクレーブは、図1に示すように、内径50mm、内容積240ml、耐圧400kg

## 1. はじめに

テトラフルオルエチレンとプロピレンの放射線乳化共重合に関し、主として工学的な研究を行なうことを目的に、中規模の連続重合反応装置を設計・製作し<sup>1)</sup>、種々の運転を行なった<sup>2)</sup>。

本装置による重合方式は、気液接触槽においてラテックスと気相モノマーを向流接触させ、モノマーの供給を十分に受けたラテックスのみが反応器に送られ反応するというラテックス循環方式を採用している。このために気液接触槽を中心とした気相モノマーの循環ラインとラテックスの循環ラインが設けてある。

本装置の運転 (EPF-5, 6) において<sup>2)</sup>、気相モノマーの循環ラインにラテックスが混入する一方、ラテックス循環ラインのラテックスは気相モノマーを多量に巻き込み、系全体がクリーム状の気液混相状態になってしまうという装置設計時には予想しなかった現象が生じた。

気相モノマー循環ラインへのラテックスの混入は気相モノマー組成の分析上の障害となり、またラテックスへの気相モノマーの巻き込みは、反応器中のラテックスのホールドアップを一定に保つことを困難にするとともに、気相重合の原因となることも予想され、装置の運転上あるいは反応解析上大きな問題となった。

そこで、気相モノマーの加圧下における乳化水溶液はどのような挙動を示すのか、また乳化水溶液の泡立ちと気液分離現象はどのような因子により影響を受けるのかを明らかにすることを目的として、透視型オートクレーブによる観察および気液分離速度の測定を試みた。

## 2. 実験

### 2.1 試料

本実験に用いたテトラフルオルエチレンは旭硝子(株)製のもので重合禁止剤は含まれていない。プロピレンは市販の研究用高純度(99.7%)のものをそのまま使用した。水は蒸留により精製した市販の精製水を、また乳化剤はパーフルオルオクタン酸アンモニウム( $C_7F_{15}COONH_4$ )を主成分とする米国スリーエム社製の乳化剤(FC-143)を用いた。第三ブチルアルコールは市販の特級試薬をそのまま用いた。

### 2.2 実験装置

実験装置は内部を観察することができる透視型オートクレーブと攪拌装置、所定の組成のテトラフルオルエチレンとプロピレンの混合モノマーを充填してあるモノマーボンベおよび高圧ライン、バルブ等から構成されている。

透視型オートクレーブは、図1に示すように、内径50mm、内容積240ml、耐圧400kg



$\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ のステンレス製容器で、透視窓および攪拌機が付属している。透視窓は厚さ20 mmの硬質ガラス製でオートクレーブの両側に付属していて、光を透過することができる。透視部は幅5 mm、高さ70 mmの大きさで、オートクレーブの最下端から液量が130 mlの界面まで観測することができる。液面の位置と液量との関係はあらかじめ実測により求めた。

攪拌機の羽根は直径30 mmのプロペラ型で、図1に示したように回転軸の最下部に取り付けてある。攪拌回転数は0~1500 rpmの範囲でスライダックによる調節が可能で、正確な回転数はキャップコイルの励磁電圧および光回転計（横河、TYPE 2607）で測定した。

### 2.3 実験方法

オートクレーブ内を清掃し、所定濃度の乳化水溶液を一定量（120 ml）仕込んだのち、蓋を締め、所定の組成のテトラフルオルエチレン-プロピレン混合ガスで気相部を数回置換してから、所定の圧力になるまで混合ガスを導入した。

攪拌機をゆっくりまわして、圧力の低下の無いことを確認したのち、所定の攪拌速度で一定時間攪拌した。攪拌を停止してから、液面が所定の位置に到達するまでの時間をストップウッチで測定した。

なお、本実験は室温（28~30℃）で行ない、温度コントロールは行なわなかった。

## 3. 実験結果

### 3.1 オートクレーブ内部の観察

オートクレーブ内にテトラフルオルエチレンとプロピレンの混合モノマーを圧入するだけで、乳化水溶液中にモノマーが拡散・溶解する現象が観察された。モノマーの乳化水溶液への溶解速度は比較的速いものと考えられる。また放圧時には、圧力がかなり低下すると、液中からモノマーが気泡になって出ることも観察された。

攪拌機を回転させ、攪拌速度を上げていくと、攪拌軸を底にした液面のくぼみができるようになり、図2に示すように、700 rpm前後では完全に気泡をまきこむようになる。この状態では液は気泡のために不透明で、光はほとんど透過しない。攪拌速度が600 rpm以下で気泡の巻き込みが不十分なときは、攪拌を停止すると、液面の界面は数秒程度ではっきりし、液からのガスの分離も1分程度で完了する。しかし、一度気泡を巻き込むと、界面が確認できるまで時間を要し、気液の分離が困難であった。ただし、混合モノマーのプロピレン濃度が1%のときは例外で、攪拌速度が200 rpm程度のゆるやかな攪拌で気泡を巻き込むようになるが、一度気泡を巻き込んでも、圧力が20  $\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$  以下の場合では攪拌停止と同時に界面が現われ、気液の分離は良好であった。

$\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ のステンレス製容器で、透視窓および攪拌機が付属している。透視窓は厚さ20 mmの硬質ガラス製でオートクレーブの両側に付属していて、光を透過することができる。透視部は幅5 mm、高さ70 mmの大きさで、オートクレーブの最下端から液量が130 mlの界面まで観測することができる。液面の位置と液量との関係はあらかじめ実測により求めた。

攪拌機の羽根は直径30 mmのプロペラ型で、図1に示したように回転軸の最下部に取付けてある。攪拌回転数は0~1500 rpmの範囲でスライダックによる調節が可能で、正確な回転数はキャップコイルの励磁電圧および光回転計（横河，TYPE 2607）で測定した。

### 2.3 実験方法

オートクレーブ内を清掃し、所定濃度の乳化水溶液を一定量（120 ml）仕込んだのち、蓋を締め、所定の組成のテトラフルオロエチレン-プロピレン混合ガスで気相部を数回置換してから、所定の圧力になるまで混合ガスを導入した。

攪拌機をゆっくりまわして、圧力の低下の無いことを確認したのち、所定の攪拌速度で一定時間攪拌した。攪拌を停止してから、液面が所定の位置に到達するまでの時間をストップウッチで測定した。

なお、本実験は室温（28~30℃）で行ない、温度コントロールは行なわなかった。

## 3. 実験結果

### 3.1 オートクレーブ内部の観察

オートクレーブ内にテトラフルオロエチレンとプロピレンの混合モノマーを圧入するだけで、乳化水溶液中にモノマーが拡散・溶解する現象が観察された。モノマーの乳化水溶液への溶解速度は比較的速いものと考えられる。また放圧時には、圧力がかなり低下すると、液中からモノマーが気泡になって出ることも観察された。

攪拌機を回転させ、攪拌速度を上げていくと、攪拌軸を底にした液面のくぼみができるようになり、図2に示すように、700 rpm前後では完全に気泡をまきこむようになる。この状態では液は気泡のために不透明で、光はほとんど透過しない。攪拌速度が600 rpm以下で気泡の巻き込みが不十分なときは、攪拌を停止すると、液面の界面は数秒程度ではっきりし、液からのガスの分離も1分程度で完了する。しかし、一度気泡を巻き込むと、界面が確認できるまで時間を要し、気液の分離が困難であった。ただし、混合モノマーのプロピレン濃度が1%のときは例外で、攪拌速度が200 rpm程度のゆるやかな攪拌で気泡を巻き込むようになるが、一度気泡を巻き込んでも、圧力が20 kg/cm<sup>2</sup>・G以下の場合では攪拌停止と同時に界面が現われ、気液の分離は良好であった。

### 3.2 気液分離速度の測定

700 rpm以上の回転速度で攪拌を行なうと、液中にガスが巻き込まれるようになり、攪拌を停止しても気液の分離に時間を要するようになることが明らかになったので、気液の分離時間が種々の条件によってどのように変化するかを調べた。

乳化水溶液中にガスを十分巻き込ませたのち攪拌を停止すると、しばらくの間は光は全く透過しないが、気液の分離に伴い最下部に透明な液層が現われ光を透過するようになる。しかし、気液の界面は不明でさらに時間を要したのち、70～80 mlの液量に相当する部分にぼんやりと界面が現われる。界面の上方は全く光が透過しないが、下方はいくらか透過するようになるので、界面を確認できるようになる。この界面は時間とともに上方へ移動するが、最初に仕込んだ液量のレベルに達するには相当の時間を要する。

本測定では一定の条件下で攪拌を行ない、攪拌停止後から最下部が光を透過するようになるまでの時間および界面が一定のレベルに達するまでの時間を測定し、最初に仕込んだ乳化水溶液量のX%に相当するレベルに界面が到達するに要する時間をX%の分離時間(T(X%))と定義し、この分離時間をもって分離のしやすさを比較した。

実験条件と測定結果をまとめて表1に示した。

#### 3.2.1 分離時間におよぼす攪拌速度、攪拌時間の影響

攪拌速度がある一定値以上では、分離時間は一定になるものと予想されたが、図3に示したように、0～500 rpmの範囲ではほとんど瞬時に気液が分離したのに対し、800 rpm以上では、攪拌速度の増加に伴い、分離時間は急激に増大する傾向を示した。

また、攪拌速度が800 rpmの一定条件下で攪拌時間を変えて実験を行なったところ、図4に示したように、分離時間は攪拌時間の増加に伴い増大したが、その増加速度は攪拌時間の増加とともに減少する傾向を示した。

これらの結果から、分離時間におよぼすガス組成等の他の条件による影響を調べるに際しては、攪拌時間を3分、攪拌速度を500 rpmと1000 rpmで行なうことにした。しかし、測定の結果、攪拌速度500 rpmの条件下では、分離時間に顕著な差が出なかったため、以下1000 rpmの攪拌速度で3分間攪拌を行なった実験結果についてのみ報告する。

#### 3.2.2 分離時間におよぼすガス組成の影響

モノマーガスのテトラフルオリエチレンとプロピレンの割合(モル比)が99/1, 90/10, 55/45の三種類のモノマーについて測定したところ、図5に示すように、ガス中のプロピレン濃度が低下するにつれて、分離時間は増大する傾向を示した。

#### 3.2.3 分離時間におよぼす圧力の影響

プロピレン濃度が1モル%のガス組成下で、分離時間と圧力との関係を調べた結果、図6に示したように、圧力が10 kg/cm<sup>2</sup>・G以下では気液の分離は瞬時に起こるが、20 kg/cm<sup>2</sup>・G以上に圧力が増加すると分離時間は急激に増大する傾向を示した。

### 3.2.4 分離時間におよぼす乳化剤濃度の影響

0.5, 1.0, 2.0 wt% の各濃度の乳化水溶液を用いて測定を行なった。乳化剤濃度の増加に伴い、分離時間は増大するものと予測されたが、図7に示すように、乳化剤濃度1 wt% 以上では分離時間はほぼ一定になる傾向を示した。

### 3.2.5 分離時間におよぼすアルコール添加の影響

乳化水溶液にアルコール類を添加した場合、気液の分離状況がどうなるかを第三ブタノールを用いて測定した。その結果、第三ブタノールを5 vol% 添加(全量は120 mlで一定)した場合、図8に示したように、無添加の場合に比べ分離時間が増大する傾向を示した。

## 4. 考 察

### 4.1 気液の分離現象

乳化水溶液中にガスが巻き込まれると、攪拌を停止しても界面が確認されるまで時間を要し、この界面が最初に仕込んだ液量のレベルに到達するにはさらに多くの時間を要することが判明した。

本実験に用いた透視型オートクレーブでは、オートクレーブ内上部の挙動を観察することはできなかったが、気液の界面が現われる様子および分離時間などから、オートクレーブ内の気液の挙動および分離現象についての考察を試みた。

ある条件下で攪拌し、攪拌速度を増してガスが液中に巻き込まれるようになると、図9-(a)に示したように、気泡が攪拌軸にそって巻き込まれ、攪拌羽根まで到達すると、攪拌羽根により気泡がさらに細分化されたのち、半径方向に吐出され、その後器壁にそって上昇する。気泡の循環と細分化を繰返しているうちに、気液は完全な混相状態となり、さらに気液混相の流動とそれに伴う気泡の細分化が続く。攪拌を停止した瞬間には、図9-(b)のようにある粒径分布をもった気泡が液中に均一に分散しているものと考えられる。

しかし、攪拌停止と同時に気液の分離が始まり、粒径の大きな気泡は直ちに上方へ移動し、液を含んだガス相を形成する。粒径の小さな気泡は、その粒径に応じた速度で上昇を開始する。オートクレーブ最底部では気泡の上昇・分離が最も早く完結するので、この時点で光が透過するようになる。この時の様子をモデル的に図9-(c)に示した。

液中の気泡の上昇・分離と併行して、ガス中の液滴の沈降も進行するが、液相と気相の分離は不完全で界面は不明確である。さらに時間がたつと図9-(d)に示したように、液中の気泡はほとんど上昇・分離し、液は光を透過するようになるので、気液の界面(液面)を確認できるようになる。

しかし、ガス相に存在する液の沈降速度は遅くその後も液面の上昇がゆっくりと続くが、ガス中の気泡を形成している液膜および粒子径の極めて小さい液滴は沈降しにくいいため、初期に仕込んだ液量のレベルに液面が到達するにはさらに多くの時間を要するものと推定される。

### 3.2.4 分離時間におよぼす乳化剤濃度の影響

0.5, 1.0, 2.0 wt% の各濃度の乳化水溶液を用いて測定を行なった。乳化剤濃度の増加に伴い、分離時間は増大するものと予測されたが、図7に示すように、乳化剤濃度1 wt% 以上では分離時間はほぼ一定になる傾向を示した。

### 3.2.5 分離時間におよぼすアルコール添加の影響

乳化水溶液にアルコール類を添加した場合、気液の分離状況がどうなるかを第三ブタノールを用いて測定した。その結果、第三ブタノールを5 vol%添加(全量は120 mlで一定)した場合、図8に示したように、無添加の場合に比べ分離時間が増大する傾向を示した。

## 4. 考 察

### 4.1 気液の分離現象

乳化水溶液中にガスが巻き込まれると、攪拌を停止しても界面が確認されるまで時間を要し、この界面が最初に仕込んだ液量のレベルに到達するにはさらに多くの時間を要することが判明した。

本実験に用いた透視型オートクレーブでは、オートクレーブ内上部の挙動を観察することはできなかったが、気液の界面が現われる様子および分離時間などから、オートクレーブ内の気液の挙動および分離現象についての考察を試みた。

ある条件下で攪拌し、攪拌速度を増してガスが液中に巻き込まれるようになると、図9-(a)に示したように、気泡が攪拌軸にそって巻き込まれ、攪拌羽根まで到達すると、攪拌羽根により気泡がさらに細分化されたのち、半径方向に吐出され、その後器壁にそって上昇する。気泡の循環と細分化を繰返しているうちに、気液は完全な混相状態となり、さらに気液混相の流動とそれに伴う気泡の細分化が続く。攪拌を停止した瞬間には、図9-(b)のようにある粒径分布をもった気泡が液中に均一に分散しているものと考えられる。

しかし、攪拌停止と同時に気液の分離が始まり、粒径の大きな気泡は直ちに上方へ移動し、液を含んだガス相を形成する。粒径の小さな気泡は、その粒径に応じた速度で上昇を開始する。オートクレーブ最底部では気泡の上昇・分離が最も早く完結するので、この時点で光が透過するようになる。この時の様子をモデル的に図9-(c)に示した。

液中の気泡の上昇・分離と併行して、ガス中の液滴の沈降も進行するが、液相と気相の分離は不完全で界面は不明確である。さらに時間がたつと図9-(d)に示したように、液中の気泡はほとんど上昇・分離し、液は光を透過するようになるので、気液の界面(液面)を確認できるようになる。

しかし、ガス相に存在する液の沈降速度は遅くその後も液面の上昇がゆっくりと続くが、ガス中の気泡を形成している液膜および粒子径の極めて小さい液滴は沈降しにくいいため、初期に仕込んだ液量のレベルに液面が到達するにはさらに多くの時間を要するものと推定される。

## 4.2 気泡の浮上速度と液滴の沈降速度

乳化水溶液中に存在する気泡は、気液の密度差により生じる浮力が、気泡に働らく抵抗および重力に抗して浮上する。

すなわち、気泡の粒子径を  $d_g$ 、質量を  $m$ 、気泡に働く抵抗を  $R_g$ 、気体および液体の密度をそれぞれ  $\rho_g$ 、 $\rho_l$ 、重力の加速度を  $g$  とし、気泡の浮上速度を  $v_g$  とすると、気泡の運動方程式は次式で表わされる<sup>3)</sup>。

$$m \frac{dv}{dt} = \frac{m}{\rho_g} \cdot \rho_l \cdot g - mg - R_g g c$$

$$\frac{dv}{dt} = g \left( \frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_g} \right) - \frac{R_g \cdot g c}{m} \quad \dots\dots\dots (i)$$

気泡に働く抵抗力 ( $R_g$ ) は、液体の運動エネルギーの代表量 ( $\rho_l v^2 / 2 g c$ ) と気泡の断面積 ( $A_g$ ) の積に比例し、次式で表わされる<sup>3)</sup>。

$$R_g = C \frac{\rho_l v^2}{2 g c} A_g \quad \dots\dots\dots (ii)$$

ここで  $C$  は抵抗係数でレイノルズ数 ( $N_{Re}$ ) の関数として与えられ層流範囲 ( $N_{Re} < 2$ ) では次式で与えられる<sup>3)</sup>。

$$C = \frac{24}{N_{Re}} = \frac{24 \mu_l}{d_g \rho_l v} \quad \dots\dots\dots (iii)$$

気泡の終末速度  $v_\infty$  は (i) 式から  $\frac{dv}{dt} = 0$  として求められる。すなわち

$$\frac{R_g \cdot g c}{m} = g \left( \frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_g} \right) \quad \dots\dots\dots (iv)$$

(ii), (iii), (iv) 式から次式を得る

$$v_\infty = \frac{g}{18 \mu_l} \cdot d_g^2 (\rho_l - \rho_g) \quad \dots\dots\dots (v)$$

液中の気泡が浮上する速度は近似的に終末速度で表わせるから、(v) 式は、気泡の径が小さいほど、またガスと液の密度差が小さいほど気泡の上昇・分離速度が遅いことを示している。

オートクレーブ最低部が光を透過するようになるまでの時間および気液の界面が確認できるようになるまでの時間は、液中の気泡の上昇速度によってほとんど決まってしまう。また、界

面が確認できるようになってからの界面の上昇は、ガス相に存在する液の沈降によるものと考えられる。

ガス中の液の沈降速度は、液が球形粒子で表面張力等の影響が無いものと仮定すると、その終末速度 ( $u_{\infty}$ ) は、気泡の場合と同様の方法を用いて次式を得る。

$$u_{\infty} = \frac{g}{18\mu_g} d_l^2 (\rho_l - \rho_g) \dots\dots\dots (V)$$

( $\mu$ は粘度を、添字の  $g$ ,  $l$  は気体と液体を示す。)

(V)式は(V)式と同様、ガス中に存在する液滴が小さいほどまた気液の密度差が小さいほど、液の沈降速度は遅いことを示す。

(V)式と(V)式を比較すると、 $\mu_l > \mu_g$  で、 $d_g < d_l$  と考えられるから  $v_{\infty} < u_{\infty}$  になるはずであるが、実際には、ガス中の液の形状は複雑で抵抗が大きく、また、気泡を形成している液膜は表面張力のため極めて沈降しにくいことを考慮すると、実際は  $v_{\infty} \gg u_{\infty}$  であるものと推定され、 $u_{\infty}$  と  $v_{\infty}$  の単純な比較は困難である。

#### 4.3 実験条件と気液の分離速度

(V), (V)式に示した気泡の上昇および液滴の沈降の終末速度式から、気液の分離のしやすさと実験条件との関係について考察した。

(1) 攪拌速度、攪拌時間——気泡の上昇および液滴の沈降の終末速度は、気泡および液滴の径 ( $d_g$ ,  $d_l$ ) の2乗に比例して増大する。すなわち、気泡や液滴が小さいほど気液の分離は困難になる。

本実験条件下では、攪拌速度が700 rpmを越えると、気液の分離に要する時間は急激に増大した。700 rpmの攪拌速度は液中へのガスの巻込みが開始される回転数であり、ガスの巻込みに伴い気泡が生成する。攪拌速度の増加は気泡の細分化を促進し、気泡や液滴の径を小さくするため、気液の分離を困難にするものと考えられる。

攪拌速度が800 rpmの攪拌速度下では、攪拌時間の増加とともに気液の分離時間は増大したが、その増加速度は攪拌時間とともに小さくなり、ある時間以上では飽和する傾向を示した。これは、攪拌の開始とともに気泡の細分化が進行する一方、細分化による気泡数の増大により、気泡と気泡の衝突確率も増加し気泡の合一も起るため、気泡の数および粒径分布が定常に達するためと考えられる。また、1200 rpmの攪拌速度では、攪拌時間が1分と3分とでは分離時間に大きな差は無く、攪拌速度が大きいほど攪拌時間による影響が小さくなる傾向を示した。これは、攪拌速度が大きいほど気泡の細分化と合一が平衡に達する時間が短く、より早く定常に達するためと考えられる。これらの現象は気泡のみに限らず、液滴に関しても同様の現象が起っているものと考えられる。

(2) 圧力、ガス組成——同一条件で攪拌を行なった場合、気液の分離に要する時間は、ガス中のプロピレン濃度の増加とともに若干減少し、圧力の増加に対しては急激に増大する傾向を示した。

圧力の増加はガス密度 ( $\rho_g$ ) を増大させるため、気液の密度差が小さくなる。たとえば、本実験条件下では、圧力を  $10 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  から  $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  まで増加させると、ガス密度は  $0.05 \text{ g/cm}^3$  から  $0.22 \text{ g/cm}^3$  まで増大するものと推算された。<sup>4,5)</sup> また、圧力の増加は気液の粘度 ( $\mu_g, \mu_l$ ) も増大させるため、気液の密度差の減少との相乗作用で、気泡の浮上速度および液滴の沈降速度は圧力の増加とともに急激に減少し、気液の分離が困難になるものと考えられる。また、ガス中のプロピレン濃度の増加に伴い気液の分離時間が若干減少するのは、ガス密度の減少により気泡の浮上速度および沈降速度が増大するためと考えられる。

(3) 乳化剤濃度、アルコール添加——同一条件下で攪拌を行なった場合、気液の分離に要する時間は乳化剤濃度の増加および第三ブタノールの添加により増大した。これは、乳化剤濃度の増加および第三ブタノールの添加により気泡および液滴の安定性が増大するため、それらの合一が起りにくく、結局気泡および液滴がより細分化され粒径が小さくなるためではないかと考えられる。

## 引用文献

- (1) 渡辺, 岡本; JAERI-M 7497 (1978年1月)
- (2) 渡辺, 松田, 町, 岡本; JAERI-M 7834
- (3) 大山義年; "化学工学II", 岩波書店 (1963)
- (4) 渡辺, 岡本; JAERI-M 7492 (1978年1月)
- (5) 佐藤一雄; "物性定数推算法" 丸善 (1963)



圧力の増加はガス密度 ( $\rho_g$ ) を増大させるため、気液の密度差が小さくなる。たとえば、本実験条件下では、圧力を  $10 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  から  $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  まで増加させると、ガス密度は  $0.05 \text{ g/cm}^3$  から  $0.22 \text{ g/cm}^3$  まで増大するものと推算された。<sup>4,5)</sup> また、圧力の増加は気液の粘度 ( $\mu_g, \mu_l$ ) も増大させるため、気液の密度差の減少との相乗作用で、気泡の浮上速度および液滴の沈降速度は圧力の増加とともに急激に減少し、気液の分離が困難になるものと考えられる。また、ガス中のプロピレン濃度の増加に伴い気液の分離時間が若干減少するのは、ガス密度の減少により気泡の浮上速度および沈降速度が増大するためと考えられる。

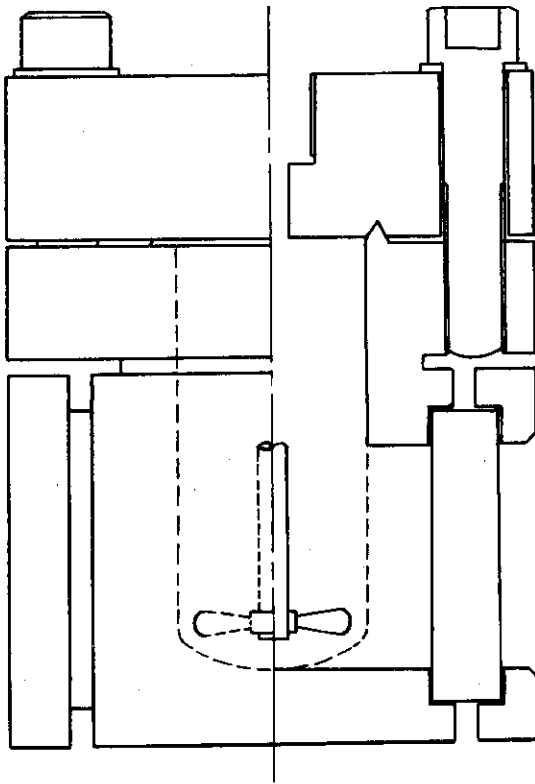
(3) 乳化剤濃度、アルコール添加——同一条件下で攪拌を行なった場合、気液の分離に要する時間は乳化剤濃度の増加および第三ブタノールの添加により増大した。これは、乳化剤濃度の増加および第三ブタノールの添加により気泡および液滴の安定性が増大するため、それらの合一が起りにくく、結局気泡および液滴がより細分化され粒径が小さくなるためではないかと考えられる。

## 引用文献

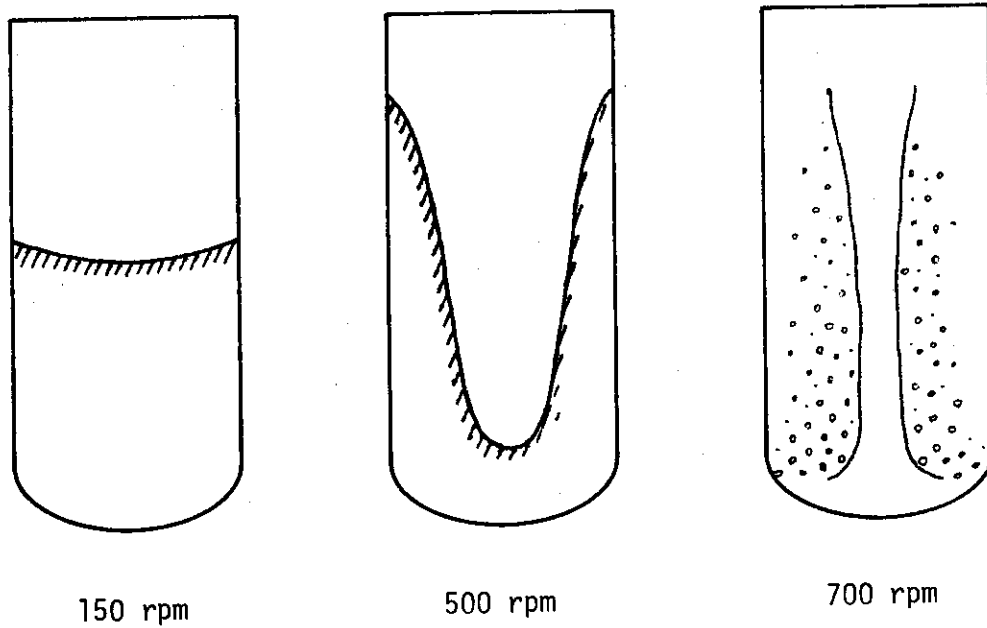
- (1) 渡辺, 岡本; JAERI-M 7497 (1978年1月)
- (2) 渡辺, 松田, 町, 岡本; JAERI-M 7834
- (3) 大山義年; "化学工学II", 岩波書店 (1963)
- (4) 渡辺, 岡本; JAERI-M 7492 (1978年1月)
- (5) 佐藤一雄; "物性定数推算法" 丸善 (1963)

表 1 実験条件と結果

Run No.	実験条件					実験結果										備考	
	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> G)	温度 (°C)	ガス組成 (G <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /GHe)	乳剤濃度 (wt%)	攪拌回転数 (rpm)	攪拌時間 (min)	界面の到達時間 (min)					(min)					
							80 ml	85 ml	90 ml	95 ml	100 ml	110 ml	120 ml	110 ml	120 ml		
1-1	30	RT	90/10	1.0	150	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
1-2	"	"	"	"	300	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
1-3	"	"	"	"	500	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
1-4	"	"	"	"	800	1	0.13	-	-	-	-	-	-	-	10		
1-5	"	"	"	"	"	3	0.3	-	3.5	4.5	-	-	-	8.0			
1-6	"	"	"	"	"	10	0.4	5.0	-	8.5	12.0	16.5					
1-7	"	"	"	"	1200	1	1.5	12.0	13.5	17.5	25.0	40.0					
1-8	"	"	"	"	"	3	1.5	14.0	18.0	26.0	35.0	55.0					
2-1	"	"	"	"	500	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
2-2	"	"	"	"	1000	3	0.5	6.0	7.7	10.0	13.0	22.0					
3-1	"	"	55/45	"	500	3	0	0	0	0	0	0					
3-2	"	"	"	"	1000	3	0.1	4.5	6.0	7.5	10.0	15.5					
4-1	0	"	99/1	"	500	3	0	0	0	0	0	0					
4-2	"	"	"	"	1000	3	0	-	-	-	-	-			0.25		
4-3	10	"	"	"	500	3	0	0	0	0	0	0					
4-4	"	"	"	"	1000	3	0.08	-	-	-	-	-			0.2		
4-5	20	"	"	"	500	3	0.03	-	-	-	-	-			0.13		
4-6	"	"	"	"	1000	3	0.07	0.7	-	1.4	1.8	2.7					
4-7	30	"	"	"	500	3	0.07	-	-	-	-	-			0.8		
4-8	"	"	"	"	1000	3	0.55	7.5	9.3	12.5	19.5	32.0					
5-1	"	"	90/10	"	500	3	0	0	0	0	0	0					5 vol%t-BuOHaq
5-2	"	"	"	"	1000	3	0.55	9.5	13.0	19.0	28.0	44.0					"
6-1	"	"	"	0.5	500	3	0	0	0	0	0	0					
6-2	"	"	"	"	1000	3	0.17	2.2	3.0	4.0	6.0	11.0					
7-1	"	"	"	2.0	500	3	0	0	0	0	0	0					
7-2	"	"	"	"	1000	3	0.5	6.2	8.0	10.5	14.0	25.0					



☒ 1 Visible Autoclave.



150 rpm

500 rpm

700 rpm

☒ 2 Behavior of Bubbles in Autoclave.

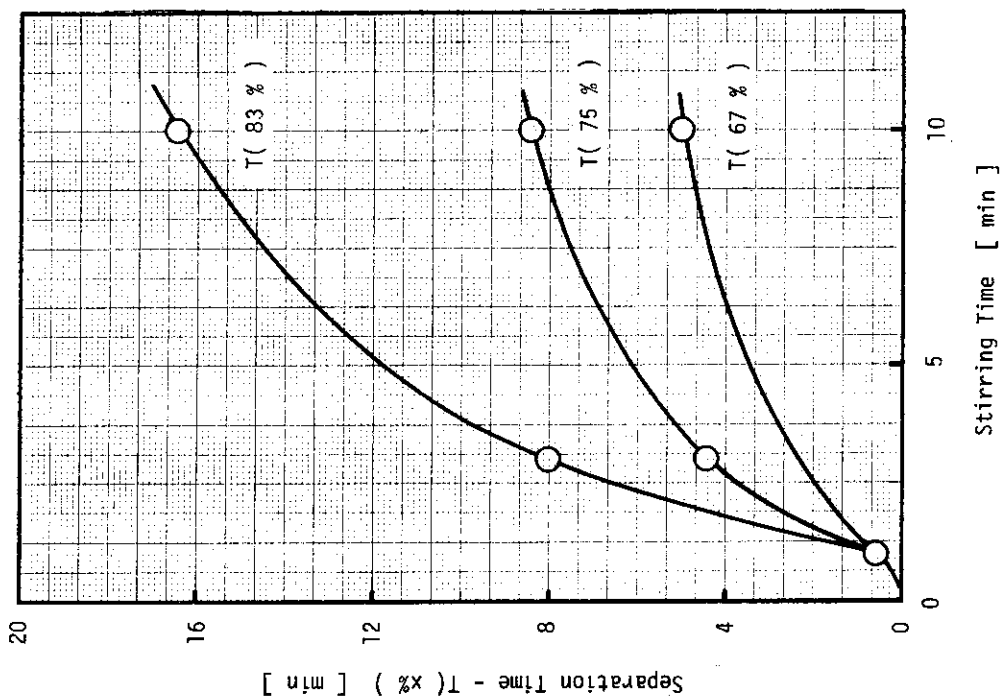


Fig. 4 Effect of stirring time on separation time-T (x%); Pressure, 30Kg/cm<sup>2</sup>G; Propylene conc. in gas phase, 10 mole%; Conc. of emulsifier, 1 wt%; Stirring rate, 800 rpm.

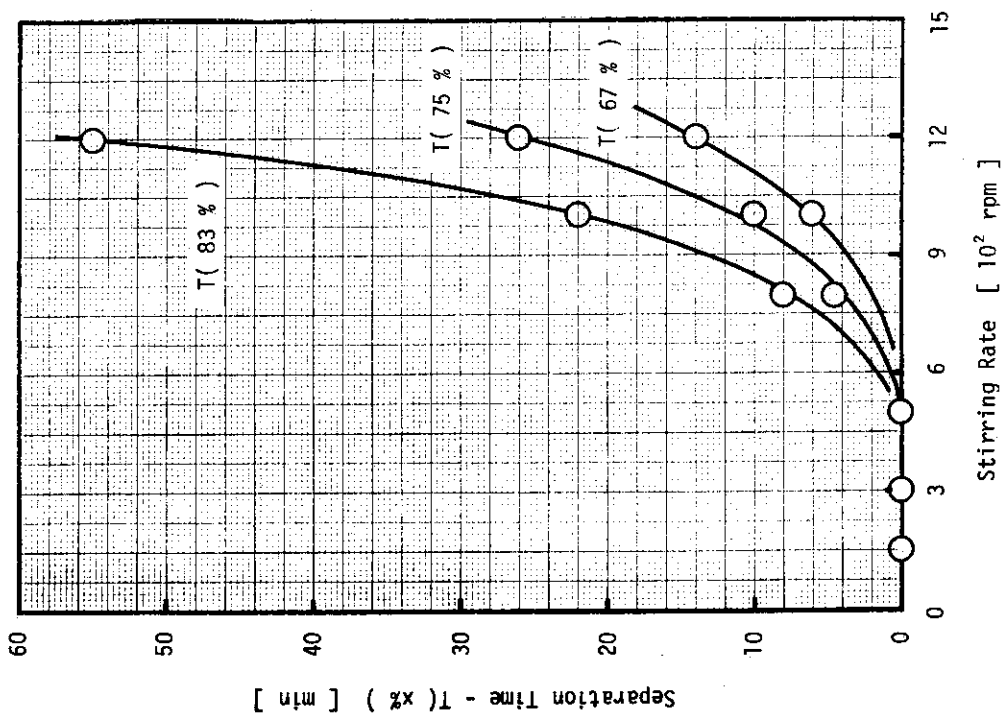
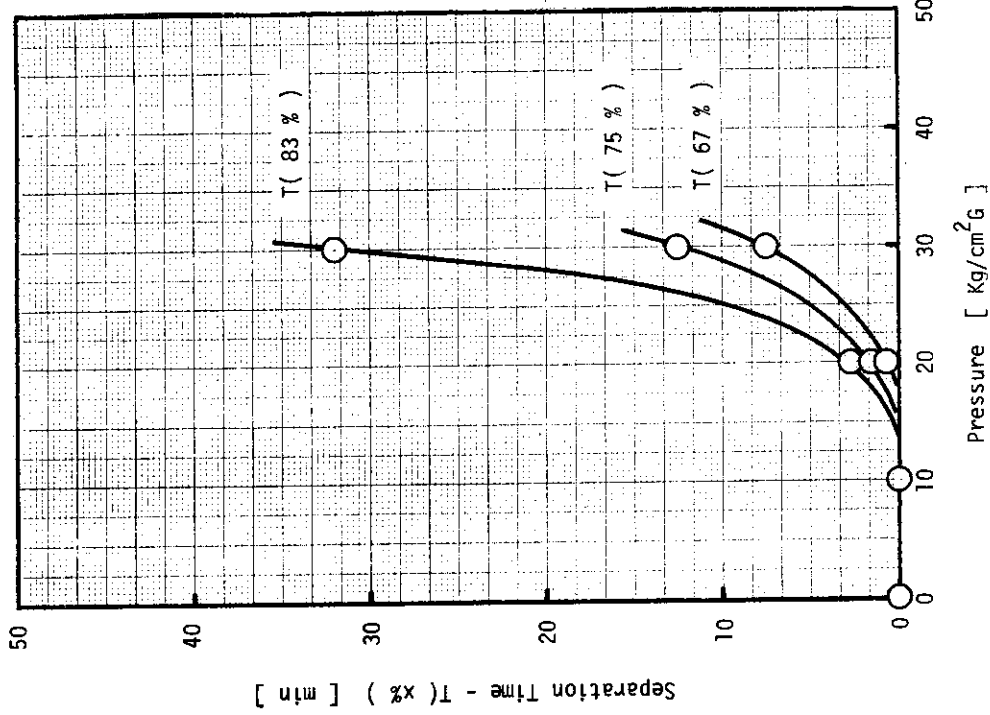
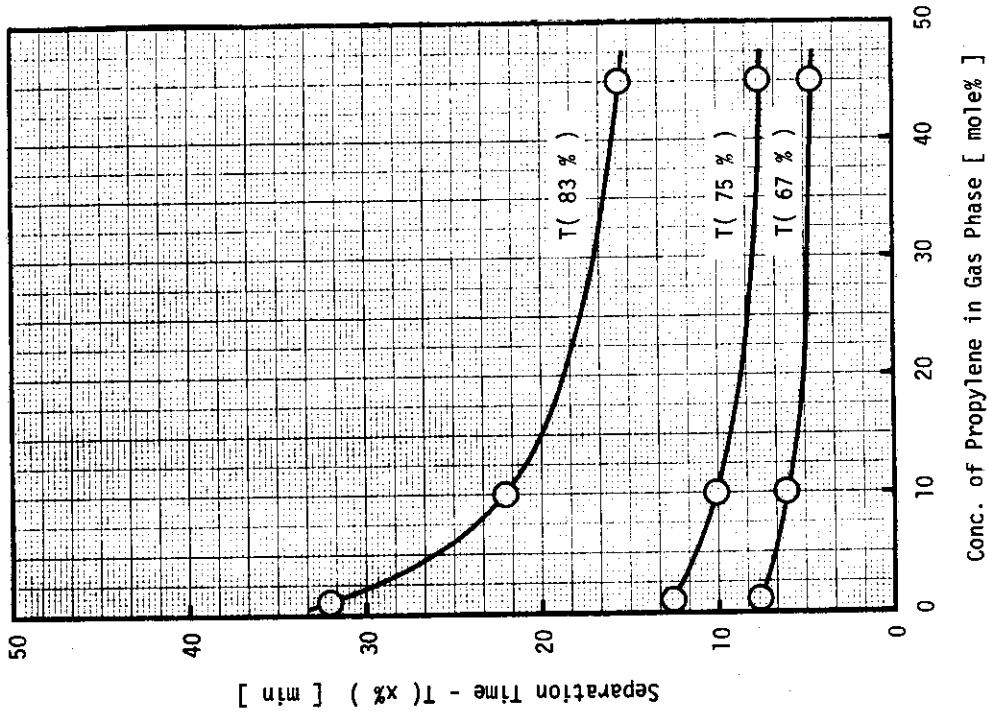


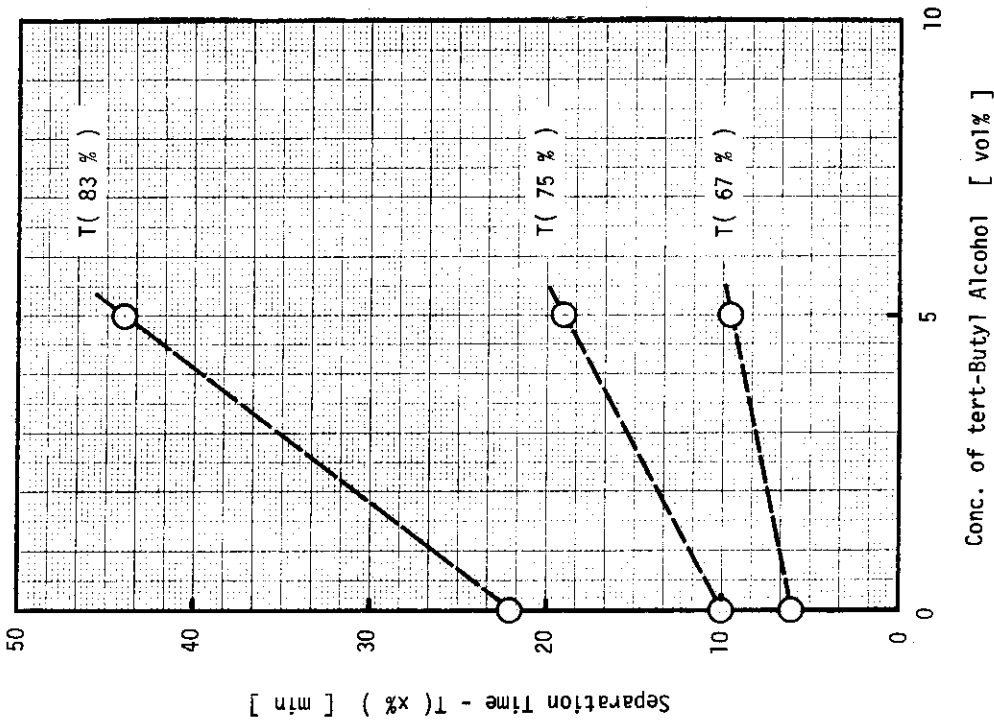
Fig. 3 Effect of stirring rate on separation time-T (x%); Pressure, 30Kg/cm<sup>2</sup>G; Propylene conc. in gas phase, 10 mole%; Conc. of emulsifier, 1 wt%; stirring time, 3 min.



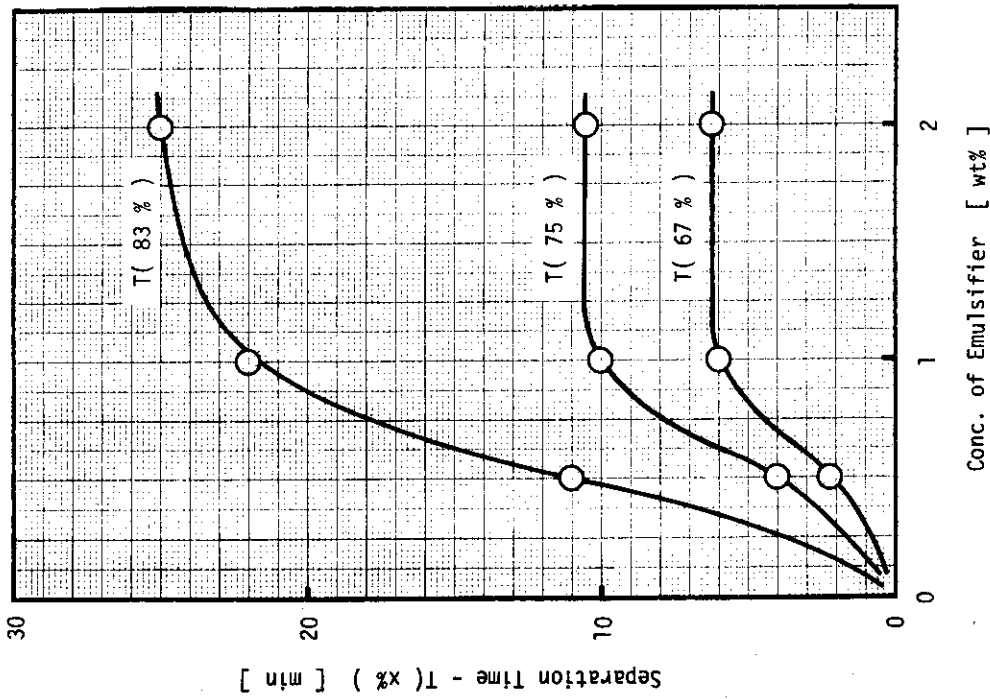
⊠ 6 Effect of pressure on separation time-T (x%) : Propylene conc. in gas phase, 1 mole%; Conc. of emulsifier, 1 wt%; Stirring time, 3 min; Stirring rate, 1000 rpm.



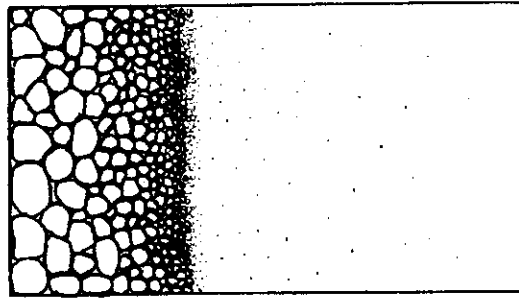
⊠ 5 Effect of monomer composition on separation time-T (x%) : Pressure, 30 Kg/cm<sup>2</sup>G; Conc. of emulsifier, 1 wt%; Stirring time, 3 min; Stirring rate, 1000 rpm.



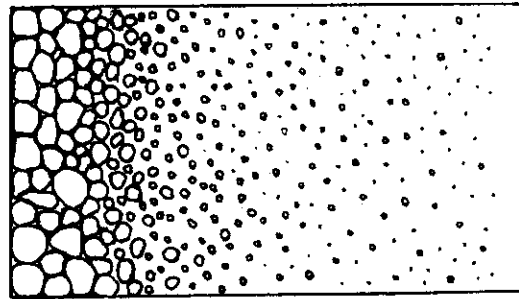
8 Effect of tert-butyl alcohol on separation time-T (x%): Pressure, 30 Kg/cm<sup>2</sup>G; Propylene conc. in gas phase, 10 mole%; Conc. of emulsifier, 1 wt%; Stirring time, 3 min; stirring rate, 1000 rpm.



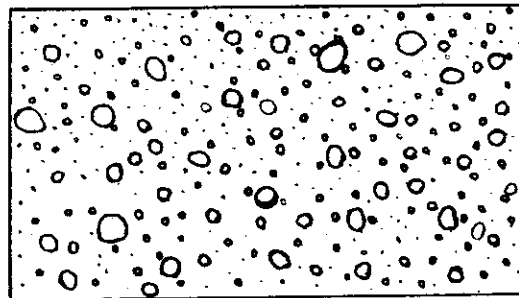
7 Effect of emulsifier concentration on separation time-T (x%): Pressure, 30 Kg/cm<sup>2</sup>G; Propylene conc. in gas phase, 10 mole%; Stirring time, 3 min; Stirring rate, 1000 rpm.



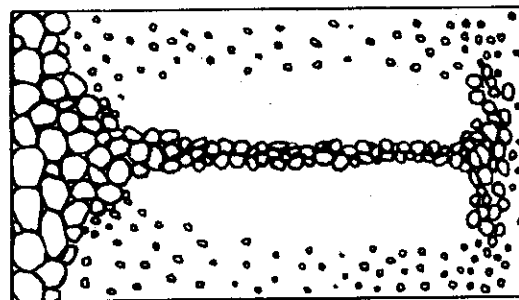
(d) 界面の出現時



(b) 攪拌停止後



(b) 攪拌停止時



(a) 攪拌開始時

図 9 Gas and liquid separation model.