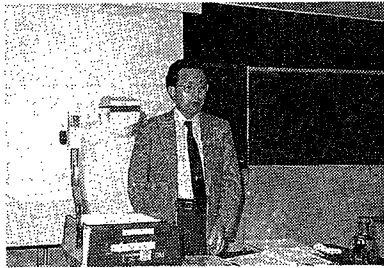


高粘度用処理装置

Chemical Apparatuses for Processing Highly Viscous Materials



九州大学工学部 化学機械工学科教授
工学博士 村上 泰弘
Prof. Dr. Yasuhiro Murakami
Dept. of Chemical Engineering,
Kyushu University



抄録：(化)技術部 製品開発課
工学博士 岡本 幸道
Dr. Yukimichi Okamoto

In polymer industries, especially in manufacturing and forming processes of engineering plastics, there are several technical difficulties in handling highly viscous materials. Requirement for improving the process equipment is increasing the technical fusion in the mixing operations by agitators, solid mixers, kneaders and extruders.

The basic method to improve these apparatuses is to measure and analyse viscous flow behaviour in them quantitatively. Various informations obtained from flow patterns and relevant phenomena could suggest what is to be improved and the possibility or extent of the improvement as well as indicate some characteristics useful to predict performance of the apparatuses.

1987年8月18日、村上教授を当社にお迎えしてご講演いただいた。村上教授は化学工学協会攪拌混合技術研究会の当年度会長をつとめられ、文字通りこの分野の第一人者として研究、教育の指導に尽力されている。今回は、永年研究を続けておられる重合反応装置および高粘度流体の攪拌、混合、混練に関連して「高粘度用処理装置」の演題にてご講演いただいた。本稿はそのご講演内容の抄録である。

1. ポリマ製造における背景

高粘度物の処理を行う産業のなかでもポリマ製造業はその規模と展開において無視できない分野となる。日本のポリマ製造業は年産1200万トン強の産業であり、その30~35%の製造プロセスでは最終粘度が10~100 Poiseを越え、反応、混合、脱気、成形工程に高粘度用の装置を必要とする。

近年、この業界ではエンジニアリング・プラスチック分野での動きが活発であり、その展開が高粘度用の装置に種々のより高度な要請を生じている。処理物質の一層の高粘度化あるいは固相化、高温化、機器の耐食性と耐摩耗性の向上、コンタミの防止、より微細な構造に着目した高度の分散性能、温度と滞留時間の規制力の向上などの要求である。

特殊エンブラには耐熱性を重視した各種のポリマと高強度性を重視した液晶ポリマがある。これらはいずれも融点の高い縮重合物であり、高温でも粘度が非常に高いかあるいは固相化する恐れがあること、縮合時に塩化物、硫化物、弗化物を発生することがあり極めて腐食性の高い条件となること、難成形性の物質も少なくないため処理機の摩耗が生じ易いこと、あるいは機能性素材としての充填材や各種添加物との混合工程で多様な分解物や異物を発生する

危険性があること、高価な溶媒を極めて粘潤な残滓より回収しなければならないこともあるなど、その製造および加工プロセスに種々の技術的な難しさがある。

またICの封止材ポリマの主流であるエポキシ樹脂については、そのイオン性不純物の極限までの低減、シリカ系充填材を混練する機器の摩耗の防止、密閉式混練系の採用とそれに伴う運転の安定性が今後の課題と考えられる。封止材では、耐熱性の向上と残留熱応力の緩和という相互に矛盾する要求を満たすため、素材の微細な均質性を実現する混練分散機能とその安定性が強く要求される。

これらの例が示すように、製造プロセスが要求する高粘度用の処理装置の仕様と性能はプロセスごとに異なる特殊な仕様と性能の組合せとなることが多い。

2. 装置の種類と今後の動向

上記のプロセス側の要請に対応する装置側の動きは、第1図に示す技術融合の動きに代表される。すなわち、かつては処理の対象と目的によって固体混合、液体攪拌、混練の各操作を区別し、用途別の機種を使い分ける傾向にあったが、昨今ではこれらの操作や機種の壁を越えて各種の分散機能を積極的に組合せ特徴ある機種を開発することが求められている。

具体的な展開の諸例を以下にとりあげる。

1984年にダウケミカル社はオキサゾリン変性ポリスチレンを用いた異種ポリマのアロイ化、積層化および複合化の方法を発表した。¹⁾ このプロセスに代表されるように反応と成形加工が並行するプロセスでは温度、滞留時間、混練度の制御がポイントになる。これらの規制が比較的容易な押出機をベースにした特殊反応機の改良が検討されている。

従来のポリエステル連続重合用の最終重合機として開発

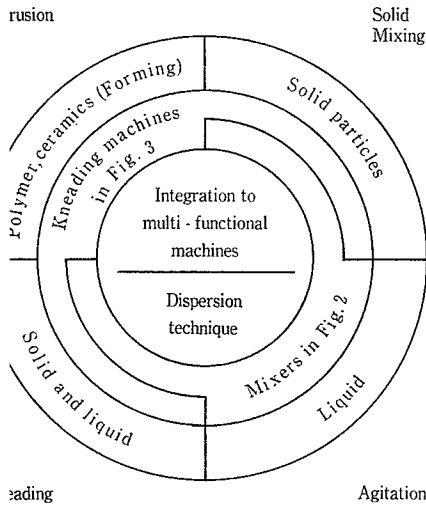


図 各種操作の技術融合

1 Technical fusion in four operations related to mixing

Motion of blade		Max. power efficiency ?			
		Vistir (Cross paddle)	Ko-Kneader		
		Ajiter (Oscillating)			
		Paddle	Ribbon	Propeller	Screw
Type of blade					
		Local mixing ← → Pumping			

: Ordinary rotation, : Oscillating rotation, \leftrightarrow : Reciprocation in axial direction.

第2図 攪拌羽根の系譜と動作

Fig. 2 Relativity in blade shapes and blade motions

した横形二軸攪拌機は高粘度(約1万 Poise)での大きな表面更新性能に加え、高温、高真空、長期連続運転の実績があるので、前述の縮重合系エンプラの反応機としても見られており、5万から10万 Poise 対応の機種改良式みられている。また、縮合反応機のみでなく脱モノ脱溶媒、気液接触反応機、触媒残滓の洗浄除去などの処理への展開にも有効である。

上の横形二軸機では、高粘度液、粉粒体あるいは固相へ相変化に対応可能な反応機として開発された List 社の Reactor (第3図参照)も注目される。

図形では、縮重合系エンプラの多品種少量生産という観点から、表面更新とセルフクリーニング性能のある Steing 社の高粘度用反応機²⁾も参考にすべき時代になるとも考えられる。

このほか、従来の標準的な高粘度攪拌機であるヘリカルリボン翼についても、槽を円錐形にすることで混合を改善する、あるいはドラフト管と組合せて循環特性を向上させ式みがなされている。^{3),4)}

第2図は各操作に使う攪拌羽根の系譜と動作を併記し、代表的な機種の位置付けを試みた例である。輸送力主体のクリューと局所混合力主体のバドルを両極とし、実用的羽根はこの間のある段階で混合力と輸送力の妥協をはかっている。混合時間と動力効率から評価する時、羽根の回転方向が順逆交互に変わる機種と、羽根が回転しながら回転軸方向に直線的な往復運動をする機種とが優れていることが確かめられている。⁵⁾ 高粘度系でも、順逆回転と軸方向の運動を実現し混合力と輸送力の適度なバランスを実現すれば、従来以上に効率の良い機種が開発可能であろう。第3図は混練および押出に用いられる多様な機種を例示したものであり、連続混練機を主に紹介した。これらの機種の多くは一般の高粘度攪拌に比べ極めて強い剪断を発生することによって均一な分散を行う。特に処理物の圧縮、展に作用する縦剪断を利用した点では K C K 連続混練押

出機の分散機能が参考になる。今後の高粘度処理機の展開の方向としては、これらの機種に見られる優れた機能や機構をいかに経済的に取り込んで組み合わせるかということが一つの課題になると考えられる。

3. 流動情報に基づく装置の評価と改良

高粘度液を処理する装置には検討すべき共通の特性や問題があり、また、装置の評価と改良を行う手法において共通に適応しうる考え方がある。特に重要視されるのは、流動状態の把握に基づく装置特性の定量的な説明とその改良検討である。

第1表に流動状態に関する情報の分類をまとめ、以下にそれらの具体的な説明を行う。

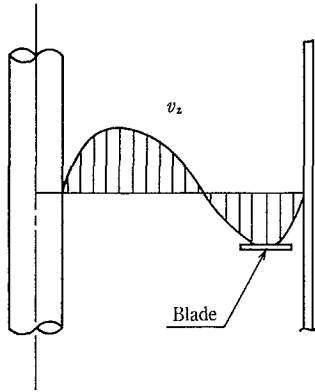
3.1 流速分布

適切な方法で表示された流速分布は、それ自体が装置の改善すべき問題点を指摘していることが多く、場合によっては改善策をも示唆することがある。その例を第4図に示す。本図はヘリカルリボン翼で攪拌した時の上下方向の流速成分 v_z の分布図である。まず攪拌軸を無くすれば上下循環が改善可能な点が示唆される。実際には循環流量が20~25%増加する。さらに、上昇流と下降流の境界付近が不動点となりやすいことに着目して、これを改善するためにヘリカルコーン翼あるいは傾斜パッフル付のミグ翼への展開が実施された経緯もある。

3.2 積分情報

検査面を注意深く設定し流速分布を積分すると循環流量が得られる。循環流は装置内全体の位置の入替えて均質化を達成する混合機能を持つ。循環流量を知ることはその装置の混合性能を評価する上で重要である。

従来のリボン翼やスクリー翼は混合終了まで3~4循環を要することが知られている。しかし、後に紹介する各種混合機器の評価からは、リボン翼の混合時間 $n\theta_M = 33$ に対して、1~2循環で混合を終える $n\theta_M = 10 \sim 20$ の攪拌機の可能性が見出された。第2図に紹介した翼の回転と上下



第4図 リボン翼での流速分布
Fig. 4 Velocity distribution of Helical ribbon

動の組合せはこの可能性を実現したものと位置付けられる。

また、これらの検討を通じて得られた経験によれば、高粘度液を攪拌できる翼の循環時間は概略翼の10回転相当の時間になるといえる。流通系では滞留時間が循環時間の15~20倍以上であれば完全混合と考えてよい。

3.3 微分情報

循環と並行して混合を進める作用は剪断である。フローパタンの実測から

第1表第3項の各歪み速度を求めると、一般の高粘度攪拌機の場合は投入した動力の80%以上をずり変形に対応する横剪断で消費し、流体の伸縮変形による消費は少ない。この結果、剪断特性の観点から攪拌機の最も単純なモデルを考えると、第5図のように内筒が回転する同心二重円筒になる。このモデルに剪断場での変形(第6図参照)を重ね合せると次の関係が導かれる。

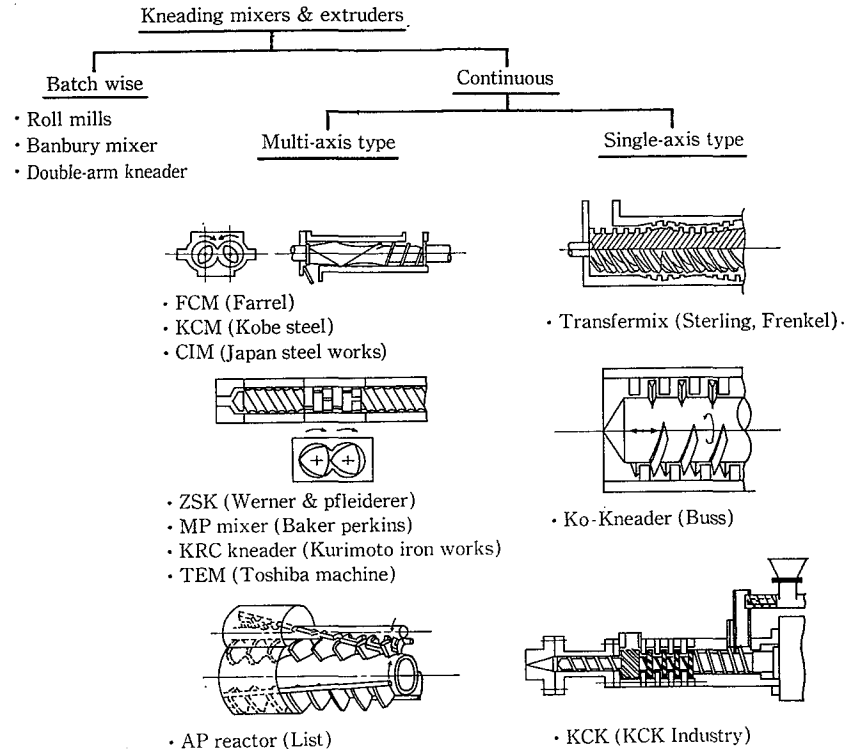
$$\text{無次元混合時間 } C_1 = n \cdot \theta_M = \frac{L_0}{L_M} \cdot \frac{1-\kappa}{2\pi\kappa}$$

$$\text{無次元混合歪み量 } C_2 = \theta_M \sqrt{\frac{P_V}{\mu}} = \frac{L_0}{L_M} \frac{2}{1+\kappa}$$

$$\text{無次元剪断速度 } C_3 = \frac{1}{n} \sqrt{\frac{P_V}{\mu}} = \frac{4\pi\kappa}{1-\kappa^2}$$

第1表 技術情報としてのフローパタン
Table 1 Flow patterns as engineering informations

Operations of informations	Examples	Usefulness
1. Original (Raw)	• Distributions of v_r, v_θ and v_z	• Better way to know what is to be improved.
2. Integral	• Circulation rate $Q_i = \int_s v_i ds$	• Characterize the mixing by bulk motion of fluid
3. Differential	• Energy dissipation $\mu \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right)^2$ $i=j$ extension rate $i \neq j$ shear rate	• Characterize the mixing by deformation of fluid element.
4. Converted	• Surface renewal rate • Circulation time distributions.	• Prediction of mass transfer • Effective to diagnose the circulation circuits.
5. Simulation	• Numerical simulation of viscous flow	• Prediction of performances.

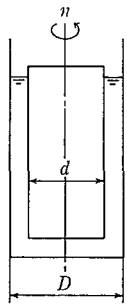


第3図 混練機能を持つ各種混合機
Fig. 3 Various type of machines effective to kneading

C_2 が混合終了に要する剪断歪み量(= L_0/L_M)を表すことから、 C_2 の小さな装置が循環能力と剪断能力のバランスのとれた動力効率の良い混合装置であるといえる。

嶋田ら⁶⁾による各種攪拌機の C_1, C_2 を求め評価を試みた結果が第7図である(+印 Cross Paddle は村上の追加)。多くの高粘度用装置では $C_2=400\sim900$ となり、低粘度用では一般に C_2 が大きい。 $C_2 < 900$ が高粘度用としての目安になる。

ところで、ある種のスタティックミキサは $C_2=200\sim300$ で混合を終了し得る。上記の C_1, C_2 の関係から C_2 が減少できれば C_1 も減少できる可能性がある。したがって攪拌機で $C_2=200\sim300$ を実現できれば、先に説明した通り混合時間が $n\theta_M=10\sim20$ となる可能性がある。スタティック

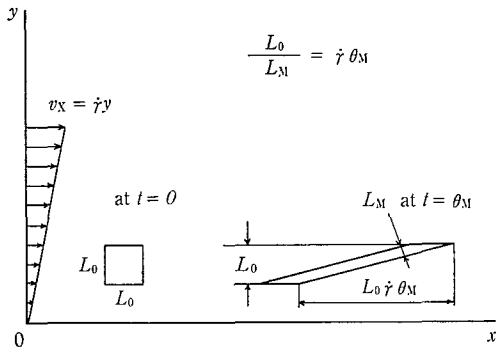


$$\kappa = d/D$$

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi n \kappa}{1-\kappa} \quad \text{when } \kappa \rightarrow 1$$

$$\sqrt{\frac{P\dot{\gamma}}{\mu}} = \frac{4\pi n \kappa}{1-\kappa^2}$$

第5図 同芯二重円筒モデル
Fig. 5 Flow model of double concentric cylinders



第6図 単純剪断場での変形
Fig. 6 Deformation in a flow of a shear rate

ミキサの存在は $C_2 = 200 \sim 300$ の攪拌機が技術的に可能であることの根拠になる。攪拌翼に軸方向の往復運動を追加することがその実現の一形態になることは既に説明した通りである。

また、装置の剪断性を表す C_3 については概略次のよう区分が成立する。

- $C_3 = 10 \sim 30$ 高粘度用攪拌機
- $= 30 \sim 100$ 各種混練機
- > 100 押出機

上記の C_1, C_2 による装置の評価で注意すべきことは、混合時間 θ_M の測定法が同一であるデータの比較には意味があるが、測定法が異なるデータの比較ではその評価の意味がなくなる恐れが強い点である。原報により測定法を確認してデータを利用する配慮が必要である。

4 変換情報

装置の機能によってはフローバタンよりもその機能と直接関連する物理量に変換されされた情報を用いて装置を評価する方が便利な場合がある。第1表第4項に示す表面更新速度や循環時間分布などがこの変換情報の具体例といえる。

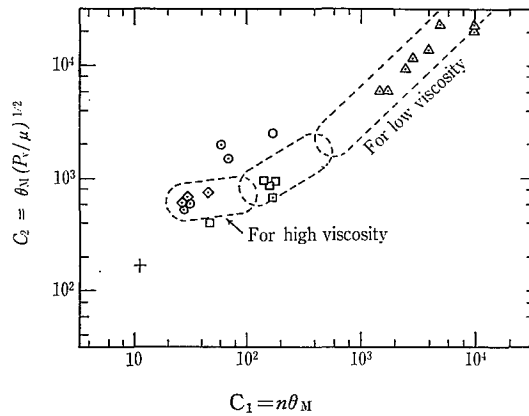
縮重合反応での脱気操作の重要性については第1節で説明した通りであり表面更新性能が装置上の関心事となることが多い。装置の表面更新速度の測定や物質移動速度との対応づけが脱気を伴う装置の評価には欠かせない。

循環時間分布については、これが装置の形成する循環流路を診断する方法として簡単に測定できる点で便利である。装置に複数の循環流路があれば循環時間分布にその影響が現れる。その結果を見て改善の必要性を検討することができる。

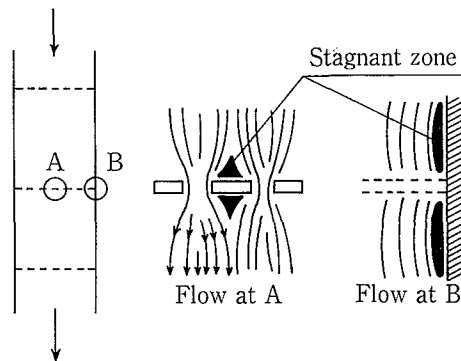
4.5 シミュレーション情報

装置の評価と改良を行うための実験と測定が必ずしも全

- Helical ribbons
- Screws or propellers in draft tube
- △ Paddles, propellers, turbines
- ◇ Others
- + Cross paddle (rotation and reciprocation)



第7図 各種攪拌翼の C_1, C_2
Fig. 7 C_1 and C_2 of various type of impellers by T. Shimada's method⁶⁾



第8図 管形反応装置の仕切部の流れ
Fig. 8 Flow through baffle plate in pipe reactor

て可能でない場合や事前に定量性のある予測が必要な場合には、物理的あるいは数学的相似性を利用した攪拌実験や数値解析を有効に使えることがある。流れの数値解析を利用した例を以下に示す。

攪拌機のない塔形の連続反応器ではそのプラグフロー性の向上のため塔内に構造物を入れる。第8図に示すように仕切板タイプのはフローバタンが混合不良部を発生し易い欠点を持つため、これを改良して線状構造物を配置する方法がとられた。そして線状構造物の挿入量を変えた各場合について流動を数値計算で解きプラグフロー性の改良がデッドスペースになる危険性への影響を求めた結果が第9図であり、縦軸は滞留時間が平均滞留時間の2.5倍以上になる空間の比率を、横軸は挿入する構造物の量をその滞れ辺長で評価したものである。停滞を生じ易い空間を減少させるのに挿入量と配置に最適な条件があること、最適条件に近付ければ停滞の生じ易い空間を半減させる可能性のあることが理解される。

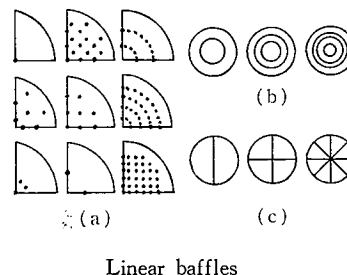
高粘度攪拌槽での大形翼によるフローバタンの予測は一部の特殊な系では成功しているが、現状では実用的な段階

にはいたっていない。しかしながら、理論的予測は実験要因の種類と効き方（感度）を絞り込むのに有用であり、今後、もっとも力を入れるべきテーマと思われる。

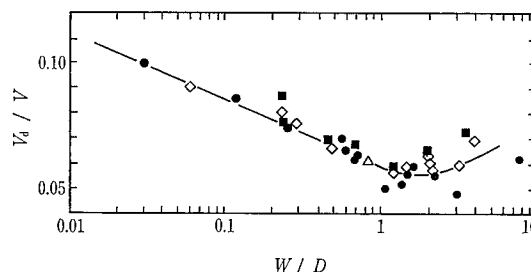
4. 装置開発の留意点

化学装置の評価と化学プロセスの評価は不可分であり、化学装置を改良、開発する際には当然のことながら対象となる化学プロセスに関する知識と情報およびその分析が必要になる。特に、そのプロセスの律速段階の把握、装置に必要な諸機能の適切な評価および処理物性への配慮は重要であり、それらの判断ミスは装置の競争力、能力の低下や欠陥につながる恐れがあるので注意を要する。

開発した装置が提供される時には、その装置を十分に使いきる利用技術も必要であり、そのためには種々の条件のもとで装置の各特性の変化を推算できる理論的基礎の確立と技術情報の体系化が必要である。例えばビンガム流体として挙動する濃厚スラリー系では降伏応力の前後で流動状態が不安定になり装置が振動することがある。事前の技術的検討によって避け得るか否か、またトラブルに対して的確な措置を講じ得るか否かは、どのような指標でその流動域、停滞域を予測するかという技術力にかかってくる。エンジニアリングへの信頼性を築く意味でも理論的背景の確立と技術情報の整備が望まれる。



Linear baffles



第9図 線状構造物の挿入量と停滞部の比率
Fig. 9 Ratio of stagnant zone and quantity of linear baffles

〔使用記号〕

C_{1-3} : 装置定数	[—]
D : 管径	[m]
d : ローター径	[m]
L : 流体要素の大きさ	[m]
n : 回転数	[rps]
P_V : 単位容積当りの動力	[W/m ³]
Q_i : 循環流量	[m ³ /sec]
s : 面積要素	[m ²]

t : 時刻	[sec]
V : 容積	[m ³]
v_i : 速度成分	[m/sec]
W : 濡れ辺長	[m]
x, y : 空間座標	[m]
$\dot{\gamma}$: 剪断速度	[sec ⁻¹]
θ_M : 混合時間	[sec]
κ : d/D	
μ : 粘度	[kg/m·sec]

〔参考文献〕

- 1) J. A. Sneller : Modern Plastics International, No. 4 (1985), p. 42.
- 2) 村上泰弘 : 重合反応装置の基礎と解析, (1976), 培風館, p. 11.
- 3) 同上, p. 37.
- 4) 嶋田隆文ら : 三菱重工技報, Vol. 24, No. 2 (1987), p. 1.
- 5) Y. Murakami et. al. : J. Chem. Eng. Japan, Vol. 13 (1980), p. 318, Vol. 14 (1981), p. 498.
- 6) 嶋田隆文ら : 化学機械技術24, (1972), 丸善, p. 13.