

不均一反応の反応速度予測のための液滴径評価

藤本康弘

Measurements of Droplet Size for Calculating Reaction Heat in a Liquid-Liquid
Heterogeneous Reaction Process

by

Yasuhiro FUJIMOTO

産業安全研究所特別研究報告 別冊

Specific Research Reports of the National Institute of Industrial Safety

NIIS-SRR-NO.29(2004) pp.5~10

2. 不均一反応の反応速度予測のための液滴径評価*

藤本康弘**

2. Measurements of droplet size for calculating reaction heat in a liquid-liquid heterogeneous reaction process*

by Yasuhiro FUJIMOTO**

Abstract; Some explosions, which occurred in heterogeneous liquid-liquid reaction processes, have been reported. In such processes, reactants need to be mixed well by mechanical agitation for smooth progress of the reactions. And the unsuitable control for the mixing is the most frequent cause for runaway situation.

Better understanding of the heat release behaviour under some condition of mixing would give better knowledge of the explosion stories. It could be quite useful to reduce the occurrence of same type of explosion.

An aim of this study is to simulate accident stories, which might be caused by inappropriate mixing conditions in the reaction process. A typical explosion happened in a liquid-liquid two-phase heterogeneous reaction which rate is controlled by only agitation speed for mixing. That is, the faster speed, the faster reaction rate, and the slower, the slower. In this case, we guessed that the accident was brought on a runaway reaction triggered by the faster agitation speed than one in the latest successful batch. The reason of the modification of the control sequence of the agitation was to improve productivity by the faster reaction. As the result, the reaction temperature might finally achieve to the boiling point and the bubbling might start. After that, the slower agitation couldn't make the reaction rate smaller any more because of the bubbling would stir up the reactants instead of the mechanical stirrer.

To simulate it, the heat release rate in the heterogeneous reaction must be estimated under any agitating speed.

In the previous work, in order to predict the heat release rate on anytime, the method which could lead the equation to predict, is proposed using an empirical equation of time versus particle size with the experimental results from a reaction calorimeter RC1. The hydrolysis of anhydride is selected as a model reaction, which reaction rate is suitable.

In this paper, some experiments to evaluate change of particle size distribution over reaction time are done with FBRM system, a laser reflection type in-situ probe. And one of the experiments is visualized with an in-situ fibre-probe. Modified sauter diameter which calculated from chord length data of FBRM measurement was fitted to the empirical equation.

The experimental modified sauter diameter in the equilibrium state was observed to be the constant value in spite of proceeding and/or finishing heat generating reaction. Precipitation of sodium salt seems to occur.

Keywords; Reaction calorimeter, RC1, FBRM, Sauter diameter

*平成 15 年 11 月 MKO Annual Symposium ¹⁾ において、本研究の一部を発表した。

平成 16 年 Journal of Hazardous Materials ²⁾ に投稿, 印刷中.

**化学安全研究グループ Chemical Safety Research Group

1. はじめに

リサイクル産業(廃棄物処理産業)においては、原料として搬入されるリサイクル物質(廃棄物)の量、種類にバラツキがあり、通常の化学産業のように一定品質の物質を原料にして処理するという考え方は成り立たない。

したがって、同様の化学的性質を持つと推定したリサイクル物(廃棄物)をひとまとめとして考えざるを得ない。このため、回収作業に入る前に、ある程度の処理量になるように、同じ物だけでなく類似の物をひとつにまとめてから処理を行うということもしばしば行なわれる。

こうした際に、リサイクル物質を排出した側からの上記内容物についての情報が不足していたり、あるいは情報そのものが間違っていたりすることによって、不適当な混合が生じて予期せぬ反応が起こり、爆発や火災災害を生じることがある。以下に不適当な混合が原因と考えられる最近の事事故例を示す³⁾。

- 高速道路上でタンクローリーが爆発した。このタンクは通常は塩化銅水溶液を運搬しているが、事故当日は急な依頼で過酸化水素水を回収、運搬することになった。原因は、塩化銅が触媒となり過酸化水素が分解爆発を起こしたものと考えられた。
- 産業廃棄物の処理施設において、受入槽に廃液を投入した。投入前に貯蔵していた廃液との化学反応による生成ガスで上面の油状廃液が泡状になって流れ出し、火災となった。原因は、投入した強アルカリ廃液が槽底部に沈み込み、堆積していたアルミニウム屑と反応し、ガスが発生したものと考えられた。
- 濃酸混合物(フッ酸、塩酸、硝酸等)をドラム缶からタンク車に吸引中タンク車が破裂した。原因は、ドラム缶の1本が濃酸でなく切削水と呼ばれるアルカリ水溶液であり、これを多量の濃酸の中に投入したため発熱したものと考えられた。
- 産業廃棄物の焼却施設内の地下タンク貯蔵所において、貯蔵していた廃油が別の廃油の混合によって発熱し、廃油蒸気が通気管から噴出、火災となった。原因は、貯蔵廃油中に含まれていたアクリロニトリルが、混合した廃油中の過酸化物によって重合反応を起こして発熱したものと考えられた。

このような不適当な混合による爆発火災事故を減少させるためには、混合前のスクリーニング試験がかかせない。このような観点から本プロジェクト研究課題を実施しており、サブテーマ1「廃化学物質のリサイクル過程における混触危険性の研究」では以下の4つの分野についての検討から、スクリーニング試験の有効性を高めることを目的と

して研究を続けている。

1. 混触危険性測定用反応模擬装置のスケール効果の研究
2. 混触危険性測定用反応模擬装置から得られる熱量データの解析方法の研究
3. 廃化学物質の混合による反応生成物の危険性評価の研究
4. 触媒的効果を有する金属と不安定物質の混触反応の研究

1.~2. は、混触危険性のスクリーニングに用いられている各種反応熱量計の測定データの利用についての研究であり、データの解釈方法等についての知見を得るものである。また、3.~4. は、スクリーニング対象の廃棄物処理工程において起こりうる災害事例の解釈の一助とするために、代表的な反応のメカニズム解明のための知見を得るものである。

本報では、「1. 混触危険性測定用反応模擬装置のスケール効果の研究」において、各種の反応熱量計のデータを実機へと応用する際に必要となる液滴径の時間変化についての結果を報告する。

ここでは、これまでに提案した「攪はん速度の関数として不均一反応の反応速度を計算する予測式⁴⁾」及び「液滴径の(攪はんによる)経時変化について、高希釈状態での測定結果から得られている実験式」を適用の可能性について、in-situ 粒子径測定装置を用いて確認を試みた。

2. 反応速度の予測式

最大発熱速度 $Q_{r_{max}}$ [W] は、拡張ウェーバー数 We' を用いて式(1)で表されることが、提案されている⁵⁾。

$$Q_{r_{max}} - Q_0 = kWe'^{\gamma} \quad (1)$$

ここで、 Q_0 は、限界攪はん速度より小さな攪はん速度条件における発熱速度[W]を示す。 k, γ は定数である。また拡張ウェーバー数 We' は、次の式で示される。

$$We' = \frac{\rho(N - N_c)^2 L^3}{\sigma} \quad (2)$$

ここで、 ρ は連続相の密度[kg/m³]、 N は攪はん速度[s⁻¹]、 N_c は限界攪はん速度[s⁻¹]、 L は攪はん翼径[m]、 σ は2相間の界面張力[N/m]を示す。

反応が拡散律速であると仮定すれば、一般に全体としての発熱速度が分散相の界面積に比例する。また単位の界面積 A は、分散相の体積分率 ϕ を用いて式(3)で示される。

$$A = \frac{6\phi}{d_{32}} \quad (3)$$

ここで、 ϕ は分散相の体積分率を、 d_{32} は液滴のザウター平均径[m] を示す。

一方、定常状態(以下、変数に添字“eq”を添付する)でのザウター平均径 d_{32eq} , および、所定の攪はん速度で攪はんを開始してから定常状態に至るまでの時間 t におけるザウター平均径の時間変化 $d_{32}(t)$ は以下の式(4)、式(5) となる⁶⁾。

$$d_{32eq} = k_1(1 + k_2\phi_{eq})We_{eq}^{-\gamma}L \quad (4)$$

$$d_{32}(t) = d_{32eq} \left(1 + k_3(Nt)^{k_4}\right) \quad (5)$$

ここで、 L は、攪はん翼径[m]、 ϕ 、 We は、それぞれ分散相の体積分率と、ウェーバー数、そして、 k_1, k_2, k_3, k_4 は、定数を表す。式(5)の N' は、 $N - Nc$ に相当する。なお、式(4, 5) は、かなり小さな ϕ 値(約 0.03 以下) で測定された結果から得られた経験式である。

式(3) と式(4) から、初期状態の二液を攪拌、混合させて反応させた場合の、定常状態における発熱速度 Qr_{eq} を求めると式(6)となる。(反応により、分散相の体積分率が変化しないものとする)

$$Qr_{eq} = KA_{eq}V = \frac{K6\phi(0)V}{k_1(1 + k_2\phi(0))L}We_{eq}^{-\gamma} \quad (6)$$

ここで、 A は定常状態における界面積、 V は反応液の体積[m³]、 $\phi(0)$ は混合開始時点での分散相の体積分率、また K は定数である。

次に、式(3)と式(5)とから、時間 t における単位体積当りの界面積 $A(t)$ が求まり、所定の攪はん速度で攪はんを開始してから時間 t における発熱速度 $Qr(t)$ として、式(7)を導くことができる。

$$\frac{Qr(t)}{Qr_{eq}} = \frac{1}{1 + k_3((N - Nc)t)^{k_4}} \quad (7)$$

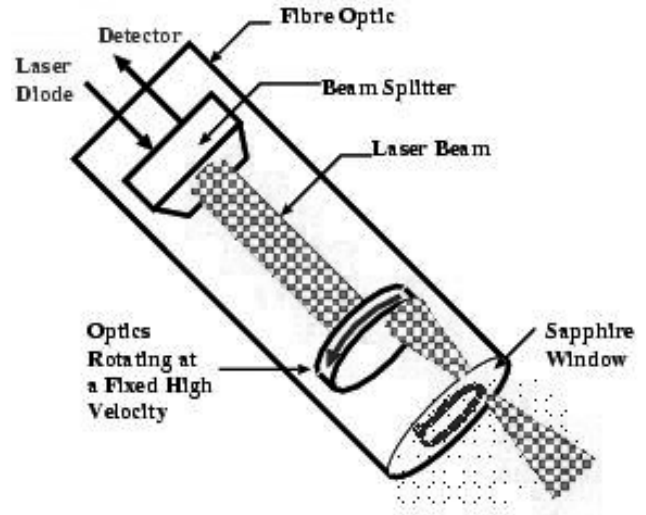
式(7) を実験結果にあてはめて、最適化計算を行うことにより、各パラメータを求めることができる。なお測定データは、限界攪はん速度 Nc 以上において得られたデータを使用する。

3. 試験装置

発熱速度の測定には、メラー社製の反応熱量計 RC1 を用いた。RC1 は、2 リットルのガラス製円筒形反応容器を持ち、加熱冷却のためのジャケットに覆われ、温度センサー、校正用ヒーター、還流装置が設置されている。そして、ガラス製のアンカータイプの攪はん翼で内容物が混合され、別途定量ポンプにて薬品の注入が可能となっている。

温度センサーは、反応容器内、ジャケット液出口、及びコンデンサの冷却水の入口と出口についており、その温度データを以後の解析に利用した。

粒子径変化の測定には、メラー社製の FBRM (Focus cused Beam Reflectance Measurement) を利用した。(Fig. 1)



Probe at approx. 45deg angle to turbulent well-mixed flow.

Fig.1 FBRM Principle

粒度分布測定装置 FBRM の模式図

FBRM プローブは、反応熱量計の反応容器内に直接挿入され On Time で粒子径の変化を測定する。測定は次のように実施した。まず、プローブの窓の直近にレーザー光のフォーカスをあわせ高速(2m/s から 6m/s) でそのフォーカスポイントを回転させる。次に粒子がそのフォーカスポイントを横切る時に生じる後方散乱光を検出して、その持続時間を個々の粒子径に対応させ、その時間変化を測定する。この時間変化が粒子径の変化に対応する。

また、不均一な反応溶液の分散時の液滴の状態をリアルタイムに観察するために、メラーの PVM(Particle Vision and Measurement) 装置を利用して、インラインで液滴の写真を撮影した。

4. 実験方法

反応の試験条件は以下の通りである。

4.1 試薬

- 連続相:水酸化ナトリウム(試薬特級)を3.6 mol/lに希釈した水溶液
- 分散相:n-酪酸無水物(試薬特級)

4.2 実験手順

1. 水酸化ナトリウム88g(2.2mol)をRC1反応容器中の600gの水中に添加して、連続相とする。反応初期温度を所望の値(300K)に設定し、攪はん速度は40rpmとする。
2. 液温が安定したら、158.2g(1.0mol)のn-酪酸無水物を10分間で滴下する。
3. 40rpmのまま30分間攪はんを続けた後、1.0rpm/sの速度で回転数を200rpmまで上昇させ、反応を開始する。
4. 温度、コード長など、各種データの測定する。

5. 結果と考察

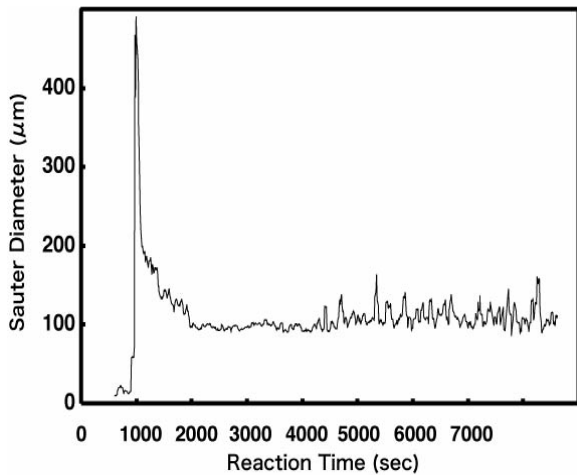


Fig.2 A variation per time of modified Sauter diameter
拡張ザウター平均径の時間変化の例

ザウター平均径 d_{32} [m] は、式(8)で表わされる。

$$d_{32} = \frac{\sum n \times L_i^3}{\sum n \times L_i^2} \quad (8)$$

ここで、 L_i は個々の粒子径[m]で、 n はそれぞれの粒子径を持つ粒子数を示す。

FBRM で計測される値は、粒子径そのものではなく、コード長と呼ばれるものである。コード長とは、粒子の任意

の端を直線で結んだときの長さであり、必要に応じて、粒子の形など、幾つかの仮定のもとで、通常測定で得られる粒度分布に相当する値に換算することも可能ではある。しかし、ここでは粒子径の絶対値ではなくその変化に着目して検討しており、コード長のままで不都合はない。

ここでは粒子径の代わりにコード長を用いて計算したものを拡張ザウター平均径と定義し、その1例をFig.2に示す。

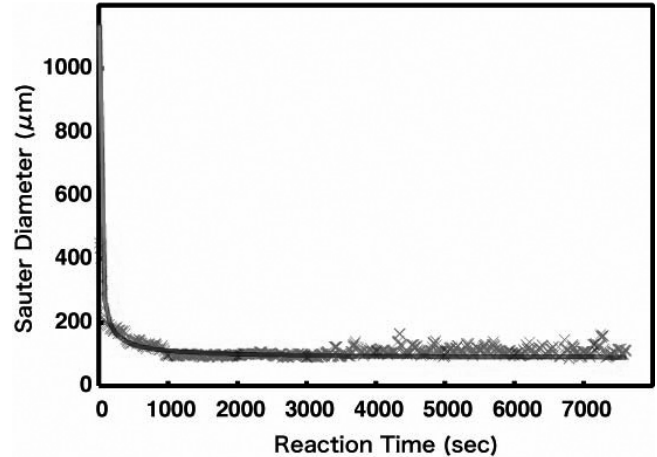


Fig.3 A fitting result for sauter diameter
拡張ザウター平均径時間変化に対する
フィッティング結果の例

過去の報文⁶⁾にて、ザウター平均径の時間変化の経験式として式(5)が呈示されているが、その経験式が適用されている測定条件の ϕ 値は ($\phi \leq 0.03$) と、本研究で用いられている測定条件 ($\phi \approx 0.2$) と、大きく異なることから、当該経験式が、本研究の測定条件下でも有効であることを確認するため、FBRM で得られた粒子径の時間変化のデータに経験式(5)をあてはめて、フィッティングを試みた。測定結果(Fig.3.4)に示す通り、かなり良い一致を示している。

一方、本反応系では、生成物が水溶性であるため、反応の進行により油滴の量は減少する、すなわち分散相の体積分率が減少する。したがって、 d_{32eq} は定数ではなく零に漸近していくはずであり、経験式(4)、及び分散相の体積分率としては、例えば以下のような式を用いてあてはめるべきはずである。

$$d_{32eq}(t) = k_1(1 + k_2\phi(t))We_{eq}^{-\gamma}L \quad (9)$$

$$\phi_{eq}(t) = \frac{k_5\phi(0)}{t - k_6} \quad (10)$$

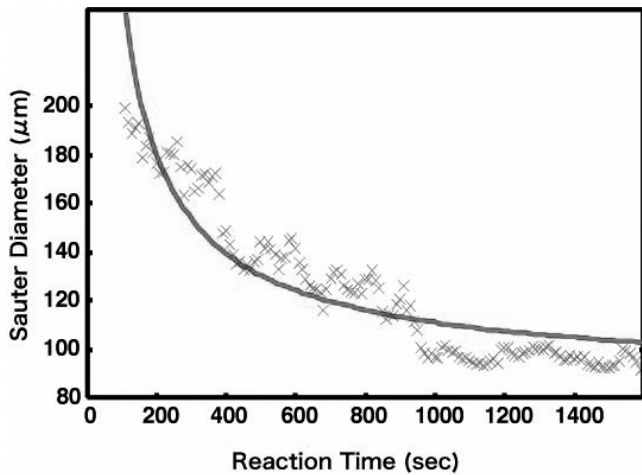


Fig. 4 A close-up of Fig. 3

拡張ザウター平均径時間変化に対するフィッティング結果の例 (Fig. 3 の拡大図)

ここで、 $\phi(0)$ は、反応開始時点の分散相の体積分率を、また $\phi(t)$ は、所定の攪はん速度で時間 t まで攪はんして反応させた場合の、残存分散相の体積分率を示す。

そして、 $d_{32eq}(t)$ は、上記時間 t における体積分率のまま比率が変化せずに、その後定常状態に達したと仮定した場合のザウター平均径を示す。

k_5, k_6 は、定数である。

しかし、実験データからは拡張ザウター平均径は一定値に収束しているように見えるので、ここでは d_{32eq} は定数として、経験式(5)のみを用いてフィッティングを行なった。 d_{32eq}, k_3, k_4 として以下の値が得られた。

$$d_{32eq} = 90, k_3 = 1.8 \times 10^4, k_4 = -0.8 \quad (11)$$

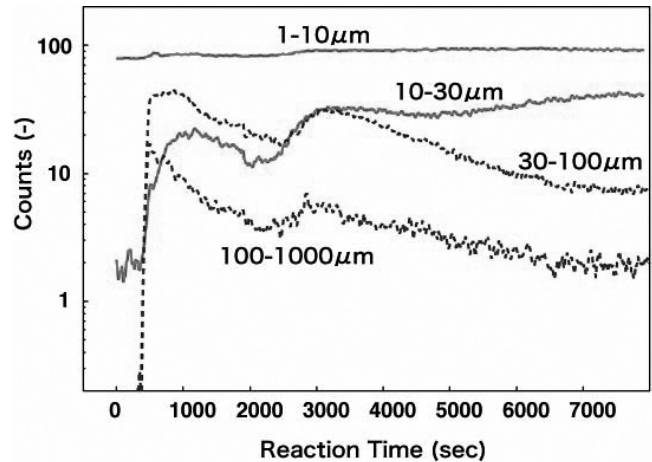
ここで、一定値に収束した原因については以下に若干の考察を加える。

まず、FBRMの結果より、コード長を 1-10 μm , 10-30 μm , 30-100 μm , 100-1000 μm の 4 種類の領域に分け、その数の時間変化についてプロットしたものが Fig. 5 である。この図より以下の傾向が読みとれる。

1. 30 μm より大きな粒子は徐々に減少していく傾向にある。

2. 30 μm より小さな細かい粒子は徐々に増加していく傾向にある。

3. 反応開始から 2000 秒を過ぎた頃に、いずれの領域の粒子数も一時的に増加している様子が見られる

Fig. 5 Particle Size Distribution
粒度分布

大きな粒子が減少する傾向を示し、小さな粒子が増加する傾向は、油滴が攪はんによるせん断力で微細化していくことと矛盾はないが、一時的に粒子数が増加する現象が特徴的である。これを解明することは、本不均一反応のメカニズムの理解、先に述べた拡張ザウター平均径が一定値に収束した件の理解を助けることになるとと思われる。

そこで、液滴の観察をするもう一つの方法として、PVM による撮影した画像の処理によって粒度分布を測定することも試みたが、液滴をクリアに映像としてとらえることが困難であり、粒度分布の計算はできなかった。

PVM 観察結果を Fig. 6 に示す。PVM を用いて撮影したこの(反応開始後約 4000 秒後の)写真には、右下に大きな油滴が写っており(油滴表面の散乱光で、油滴が六角形に見える)、また中央上部、下部、それに右上等には白い点状の物が散見される。これらの白い点状の物のサイズは数十 μm であり、液滴や気泡ではなく、個体結晶、あるいはその凝集物のように見える。このことから、このような個体結晶の生成、凝集が、粒子数の増加の原因ではないかとの推測が可能である。また、これは、拡張ザウター平均径が零に漸近せずに一定値に収束した原因とも考えられる。

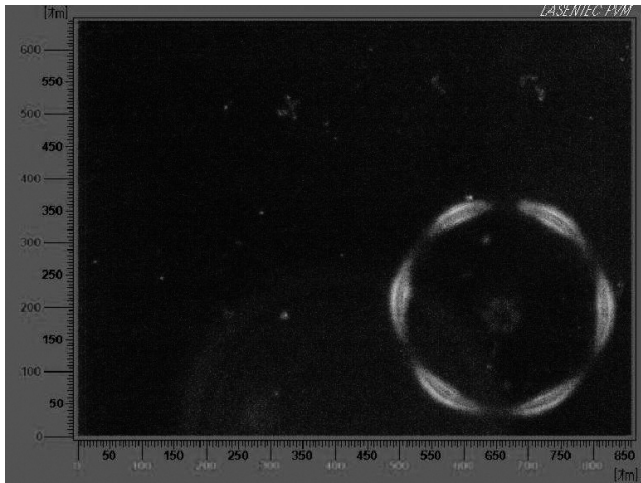


Fig. 6 PVM observation
PVM 観察結果

本反応系内に存在する化学物質は、無水酪酸、水酸化ナトリウム、水の三種であり、反応中に析出する可能性のある個体結晶としては、水酸化ナトリウムと酪酸ナトリウムがしか考えられないが、それぞれの水溶液における溶解度は、共に 1×10^6 [mg/L] = 100 [g/100g] 程度と見積られている⁷⁾。また、水酸化ナトリウムについては、約 50 [g/100g] という数字がある⁸⁾。実際の反応を通しての最高濃度はいずれも 10 [g/100g] 程度である。しかし、ひとつには、「水酸化ナトリウムが徐々にその濃度が減少するのに対して、酪酸ナトリウムは増加していくこと。」さらに、「液滴から酪酸(水よりも電解質を溶解する能力が低い)が次々に供給されるため液滴周辺は平均的な状態と比べると貧溶媒状態と想定されること。」そして最後に、「混合拡散の状態によっては、部分的に酪酸ナトリウムが高濃度の部分が生じること。」以上の3点から、酪酸ナトリウムの結晶が析出した可能性が高いと考えている。

6. まとめ

今回の実験結果では、不均一反応の一例において、拡張ザウター平均径を FBRM の測定結果であるコード長分

布からもとめた。そして、その平均径に粒子径経時変化の経験式が当てはまることを確認した。

今後、さらに各種のサイズの反応熱量計において同様の解析を続けて、粒子径、発熱速度の予測式の有効性を確認するとともに、その係数 $k_1 \sim k_4$ の値の変化について、熱量計との関係を明らかにしてゆけば、不均一系の混合による発熱挙動を評価する際に、それぞれの反応熱量計の特徴、違いを理解したうえで利用することができ、またその結果を実際の廃棄物処理施設における混合処理のシステムへ応用する場合の指標にもなることが期待される。

また、拡張ザウター平均径が零に漸近せず一定値に収束した実験結果が得られたが、コード長分布の経時変化、画像の観察等の結果から、これは、酪酸ナトリウムが結晶化、凝集した結果ではないかと考えた。

参考文献

- 1) Y.Fujimoto, Proc. 6th Annual Symposium, Mary Kay O' Connor Process Safety Center, pp.487-493 (2003)
- 2) Y.Fujimoto, J. of Hazardous Materials, in printing (2004)
- 3) in-house Database
- 4) Y.Fujimoto, Proc. Asia Pacific Symposium on Safety 2001., Vol.2, p.167-170, Kyoto (2001)
- 5) E.Miyata et al., Proc. 28th Safety Engineering Symposium, pp.105-108, Tokyo (1998)
- 6) Kuriyama, m. et al., Trans. Inst. Chem. Eng., 74, p.431 (1996)
- 7) <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>
- 8) 化学便覧基礎編改訂4版, II=165

(平成16年7月13日受理)