

2種類 of 静止型混合器における乳化分散特性の共通性

Generalized Characteristics of Emulsification with
Two Different Types of Motionless Mixer

山本 辰美 (Tatsumi YAMAMOTO) 富山大学 (Toyama Univ.)	川崎 博幸 (Hiroyuki KAWASAKI) 富山大学 (Toyama Univ.)	熊沢 英博 (Hidehiro KUMAZAWA) 富山大学 (Toyama Univ.)
---	--	--

Continuous emulsifications with two different types of motionless mixer, i.e. the needle jetting mixer and Kenics Static Mixer were investigated in order to confirm the use of a free jet concept as the effective volume for drop dispersion in the needle jetting mixer. Kerosene or n-heptane was used as a continuous phase, in which nonionic surfactant (Span 80) was dissolved, and deionized water as a dispersed phase. Water droplet diameters in emulsions were measured by a microphotography. The size distributions of water droplets obeyed a log-normal function with an upper limit. The maximum droplet diameter (d_{max}) was 2.3 times the Sauter diameter (d_{32}) in both types of disperser. Their experimental data were correlated in terms of similar dimensionless forms, and the similarity of these correlations supported the validity of the free jet concept in the needle jetting mixer.

Key Words: Continuous Emulsification, Static Mixer, W/O Emulsion, Droplet Size Distribution

1. はじめに

先に著者ら^{(1),(2)}は、主に気体中での液滴分散に用いられるノズル噴流の液-液系分散操作における利用の可能性を検討するために、ニードル噴射式小型連続乳化器を試作し、低粘度液-液分散系について、その乳化分散特性を報告した。その中で、Davies⁽³⁾により提案された概念である主乳化領域に着目し、分散滴径を操作条件と結びつける無次元関係式の導出を試みた。しかしながら、形態の異なる他の乳化装置との比較を行っていなかったために、主乳化領域の検討には不十分な点が残されていた。

一方、ニードル噴射式連続乳化器は、それ自体に可動部分を持たず、流通式の静止型混合器の一種と捉えることができる。そして、実際に応用する際には、それを複数個並列に配置して、穴あき板状の混合器とするなどの応用が考えられる。

静止型混合器は、近年種々な形態のものが開発され徐々に普及してきている⁽⁴⁾。しかし、その応用範囲の広さにもかかわらず、静止型混合器の利用技術⁽⁵⁾やそ

れを支える基礎的な理論についての研究報告例はさほど多くない。

本研究では、現在最も広く普及している低圧力損失タイプの静止型混合器であるKenics混合器をニードル噴射式乳化器の参照用を選び、先の報告と同じ系(水-ケロシン、ヘプタン)を用いてその乳化特性を調べた。そして、両乳化器の分散特性の共通性を検討した。Kenics混合器は、後述するように主乳化領域が明確であるため、両者の乳化器としての共通点を見極めることで、前報におけるニードル噴射式乳化器の主乳化領域に関する検討の妥当性を確かめるのに有効と考えられる。

2. 実験方法

著者らの開発したニードル噴射式乳化器については、前報^{(1),(2)}に詳しく説明したが、ここではその概略を述べる。

図1に、本研究で用いたニードル噴射式乳化器を示す。先端部分を直角に切断研磨した2本の注射針を、ステンレス製ニードルホルダーに平行に固定した上で、

図に示すように、アクリル樹脂とフッ素ゴム板を貼り合わせて加工したキャップに通し、ガラス製小容器を取り付けて乳化器とした。2本のステンレス製シリンジから連続相液と分散相液を別々にリニアヘッド付モーターにより一定流量で送り出し、それらのノードルから乳化室（容積 3.25 cm³）内に噴射できるようにした。使用した注射針は、内径（ D_N ）が0.30, 0.50, 0.70（±0.01）mmの3種類で、ノードル部長さは各々18.0, 29.0, 37.0 mmであった。分散相体積分率（ ϕ ）はこれらのノードルの組合せを換えることで変化させた。

一方、Kenics混合器は、平滑な内壁面を有する円管内に、図2に示すような形状（管径とその1.5倍の辺長をもつ厚み 0.6 mmの長方形の板を180度ひねったらせん板）のエレメントを互いに90度の角をなすように一列に並べて挿入したものである⁽¹¹⁾が、本研究では、エレメント数21で内径（ D_i ）が5.0mmと3.4mmの市販品（榊ノリタケ, SUS316製）を用いた。連続相液と分散相液は、恒温水槽内に設置されたステンレス製容器から窒素ガスにより所定の流量で押し出し、垂直に設置した混合器の下端へ流し込むことにより連続乳化をおこなった。

また、連続相にはケロシンあるいはn-ヘプタンを用い、分散相にはイオン交換水を各々用いてW/O（油中水滴型）エマルションを生成したが、分裂した分

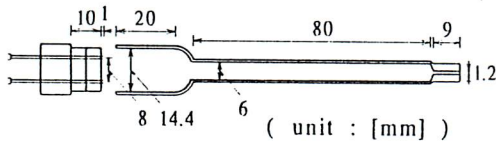
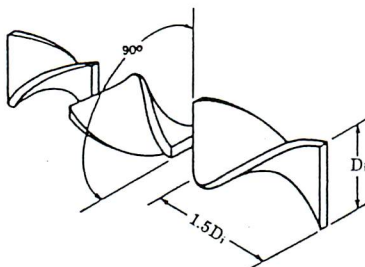


Fig. 1 Configuration of Needle jetting mixer.



(D_i : inside diameter of pipe)

Fig. 2 Mixing elements of the Kenics Static Mixer.

散滴の再合を防ぐため⁽²⁾に、連続相には非イオン性界面活性剤 Span80 を臨界ミセル濃度の10倍の濃度（ケロシンでは30kg/m³、ヘプタンでは10kg/m³）で溶かしておいた。

乳化前の両相の液温は 303±0.5 Kに保ったが、その温度での油相の密度 ρ_c 、粘度 μ_c および水に対する界面張力 γ （乳化前、滴数法）は、ケロシンで $\rho_c=788.1$ kg/m³, $\mu_c=1.086 \times 10^{-3}$ Pa·s, $\gamma=0.0035$ N/m、ヘプタンで $\rho_c=677.5$ kg/m³, $\mu_c=0.382 \times 10^{-3}$ Pa·s, $\gamma=0.0042$ N/mであった。

両者ともに、分散滴径は光学顕微鏡を用いた写真撮影法で測定したが、測定滴数は毎回1000~1500個程度であった。

3. 実験結果及び考察

3. 1 分散滴径分布

図3に、水-ケロシン系でKenics混合器により生成されたエマルション中の分散滴径分布の一例を示した。

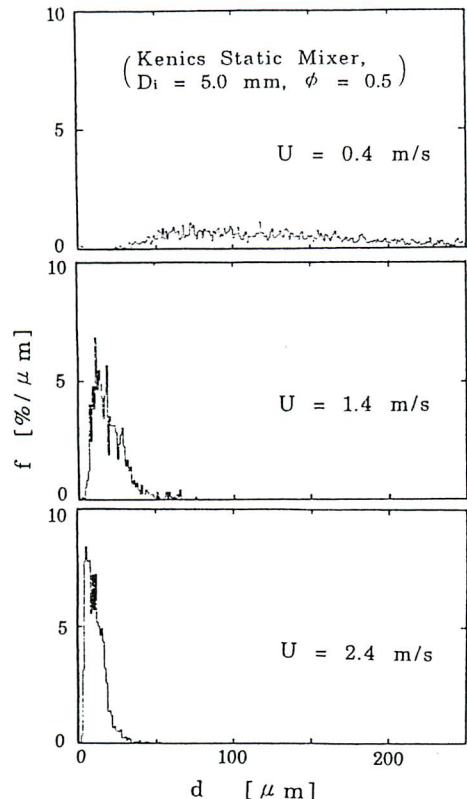


Fig. 3 Droplet diameter distributions in water-kerosene systems.

さらに図4では、対数正規確率紙上で横軸に滴径 d を d_{32} (Sauter径) で除した d/d_{32} をとって、その滴径分布を示した。

図4におけるプロットは Kenics混合器によるもので、分布形状のばらつきが若干大きくなっているものの、実線で示したニードル噴射式乳化器による結果^{(1),(2)} とほぼ同じ傾向が認められる。水-ヘプタン系でも同様の傾向が認められ、両系とも滴径分布は、上限値を有する対数正規分布に従うと判断される。

また、図5と図6に d_{max} (最大滴径) と d_{32} の関係を示す。水-クロシン系、水-ヘプタン系ともに、ニードル噴射式乳化器^{(1),(2)} と同じ $d_{max} = 2.3 d_{32}$ の関係が Kenics混合器の場合にも成立した。この2.3 という係数の値は、攪拌機などを用いた既往の代表的な研究報告例⁽⁸⁾ と比較してやや大きい。攪拌槽を用いた iso-オクタン-1%塩化ナトリウム水溶液系で $d_{max}/d_{32} = 1/0.380 = 2.63$ とした報告⁽¹⁰⁾ もあり、異常と判断される値ではない。

一方、対数正規分布を仮定した場合の幾何標準偏差を反映した d_{med} (メディアン径、50%径) と d_{32} の関係では、ニードル噴射式乳化器の場合は、連続相の

種類や操作条件の変化によるはっきりした違いはみられなかった⁽²⁾。しかし、Kenics混合器では、連続相の違いによって、以下に記述するように若干異なった傾向がみられた。

連続相に分散相の水と同程度の粘度を有するクロシン

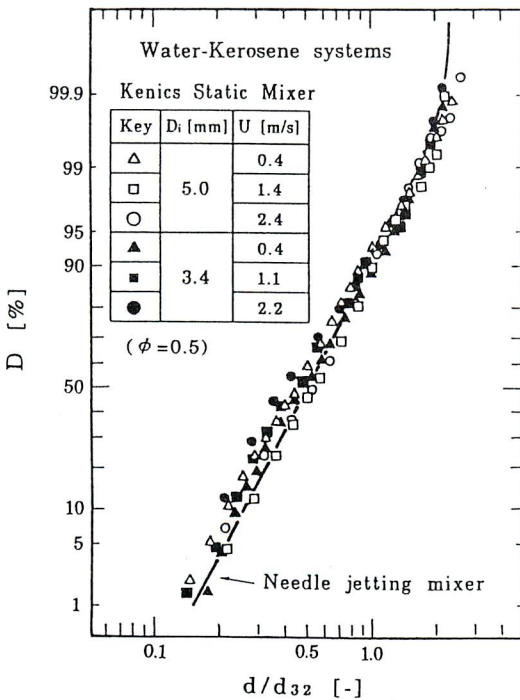


Fig.4 Cumulative distributions of droplet diameter.

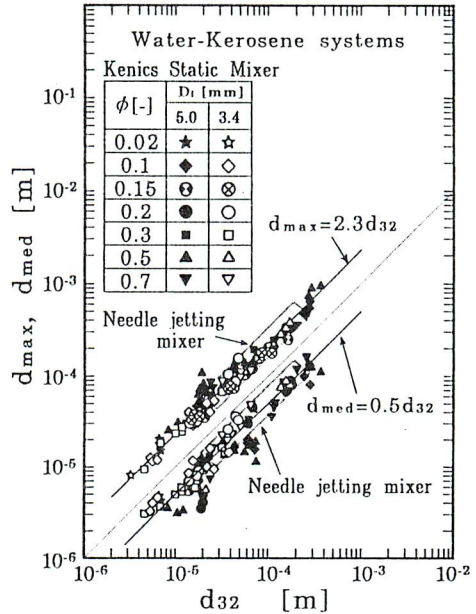


Fig.5 Relations of d_{max} and d_{med} versus d_{32} .

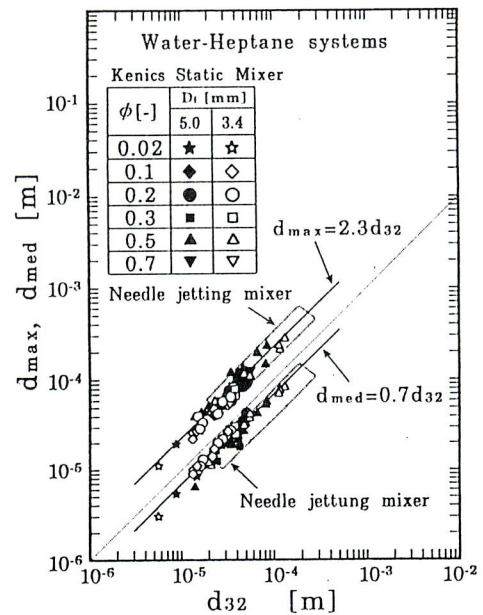


Fig.6 Relations of d_{max} and d_{med} versus d_{32} .

ンを用いた場合、内径が 5.0 mm のときには 3.4 mm のときに比べややばらつきが出ていたが、ニードル噴射式乳化器と同じ $d_{m.e.d} = 0.5 \cdot d_{32}$ の関係がほぼ成立しており、分布の中央部付近における幾何標準偏差として 1.69 が得られた。それに対して、連続相に水よりかなり小さい粘度を有するヘプタンを用いた場合には、 $d_{m.e.d} = 0.7 \cdot d_{32}$ で見掛けの幾何標準偏差は 1.46 となり、内径の影響もあまり現れていなかった。

このように、 $d_{m.a.x}$ と d_{32} の関係に両乳化器で違いが現れず、 $d_{m.e.d}$ と d_{32} の関係に違いが出ているのは、乳化器内での剪断場の均一性の違いのためと推論されるが、現段階では、その原因は明言できない。

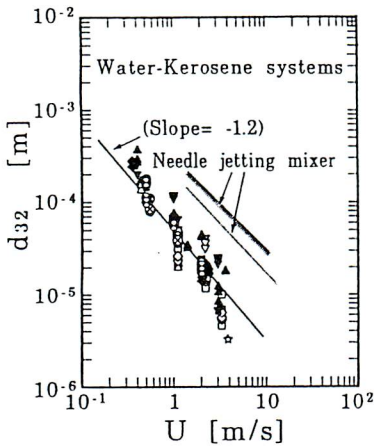


Fig.7 Relations of d_{32} versus U at different levels of D_i and ϕ . (Keys as in Fig.5)

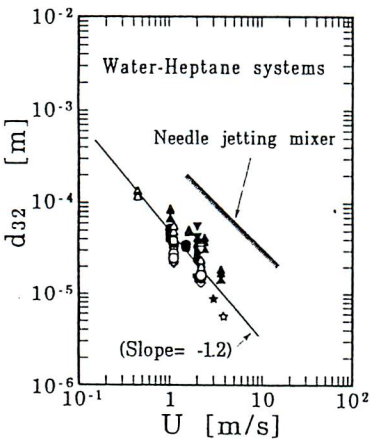


Fig.8 Relations of d_{32} versus U at different levels of D_i and ϕ . (Keys as in Fig.6)

3.2 平均滴径の操作条件による変化

図7および図8に、それぞれ水-ケロシン系および水-ヘプタン系について、Kenics混合器における d_{32} の流路断面平均流速 (U) および分散相体積分率 (ϕ) による変化をプロットで示す。 U に対しては、両系とも分散相体積分率ごとにはほぼ $d_{32} \propto U^{-1.2}$ の関係がみとめられた。そこで、図9および図10には、図7および図8で $d_{32} \propto U^{-1.2}$ の関係が成立しているものとして ϕ と管内径 (D_i) による $d_{32} U^{1.2}$ の変化を示した。

連続相にヘプタンを用いた場合には、 ϕ の増加に伴って $d_{32} U^{1.2}$ は単調に増加していく傾向がみられたが、ケロシンを用いた場合には、 $\phi = 0.1 \sim 0.2$ 付近に極大値が認められた。

ニードル噴射式乳化器を用いた場合の同様な関係を、図11に示す。連続相にヘプタンを用いた場合には、 ϕ を 0.26 ~ 0.74 で変化させても $d_{32} \propto U^{-1.0}$ の関係は変わらず、 $d_{32} U$ はほぼ一定値を維持していた。

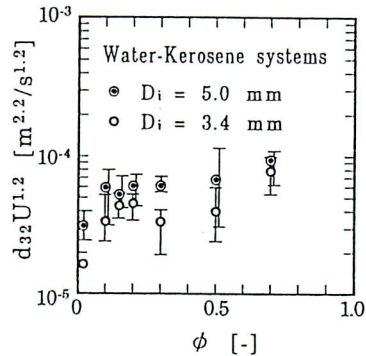


Fig.9 Plots of $d_{32} U^{1.2}$ against ϕ in case of KSM.

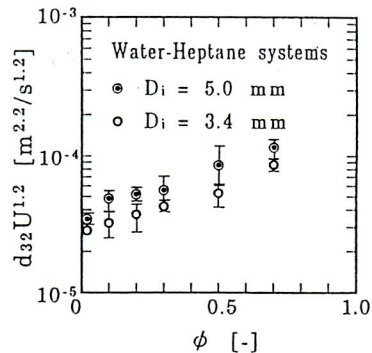


Fig.10 Plots of $d_{32} U^{1.2}$ against ϕ in case of KSM.

それに対して、ケロシンを用いた場合には、 $\phi = 0.5, 0.66, 0.74$ の時には $d_{32} \propto U^{-1.0}$ となっていたが、 $\phi = 0.26$ と 0.34 の時には $d_{32} \propto U^{-1.2}$ とみられる結果が得られており⁽²⁾、連続相(油相)の違いによる影響が両装置で同じように出ていることがわかった。

3.3 無次元相関による検討

ニードル噴射式乳化器では、 $d_{32} \propto U^{-1.0}$ の関係が成立する範囲内で(1)式で示される実験式が得られた⁽²⁾。

$$d_{32} = 0.0086 \cdot U^{-1} \cdot D_N^{-0.35} \cdot (\gamma/\rho_c)^{0.5} \quad (1)$$

更に、乳化装置内で実質的に滴分裂が起こっている主領域⁽³⁾の容積を、次元解析とニードルからの自由噴流を仮定したモデルから(2)式のように推定した⁽²⁾。

$$V_E(D_N) = (0.0086/0.43)^3 \cdot D_N^{0.45} \quad (2)$$

そして、これらの結果から $d_{32} \propto U^{-1.0}$ の関係が成立する範囲内での相関式として(3)式が導出できる。

$$\begin{aligned} d_{32} \cdot V_E^{-1/3} &= 0.43 \cdot U^{-1} \cdot D_N^{-1/2} \cdot (\gamma/\rho_c)^{1/2} \\ &= 0.43 \cdot We^{-0.5} \end{aligned} \quad (3)$$

一方、Kenics混合器の場合には、Middleman⁽⁶⁾も述べているように、実際に滴分裂が起こっている距離方向の区間での管内のエレメントを除いた全容積が混合に有効となると考えられる。したがって、主乳化部の代表寸法としては、管内径(D_i)をとるのが妥当である。図12および図13には、Kenics混合器によるデータについて、滴径 d_{32} を D_i で除して無次元化した d_{32}/D_i の Weber 数 ($We = U^2 \cdot D_i \cdot \rho_c / \gamma$) に対する依存性を示した。ここで U は、ニードル噴射式乳

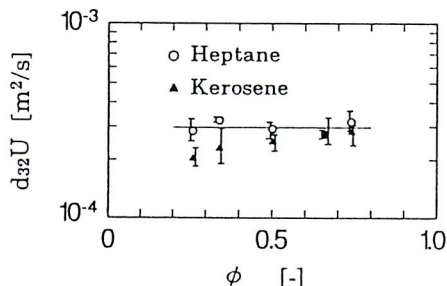


Fig.11 Plots of $d_{32}U$ against ϕ in case of NJM

化器ではニードルからの液吐出線速度であり、Kenics混合器では流路断面平均流速である。図中には既往の報文^{(6),(7)}にみられるKenics混合器を用いた低粘度液の乳化実験結果も示した。それらの実験では、ともにO/W型のエマルションを生成しており分散相分率も本研究より小さいが、その相関は本研究での実験結果とほぼ一致している。ちなみに Berkmanら⁽⁷⁾は(4)式のような実験式を与えている。

$$d_{32} \cdot D_i^{-1} = 0.49 \cdot We^{-0.6} \quad (4)$$

また、ニードル噴射式乳化器で得られた(3)式の相関($d_N = 0.5\text{mm}$ の場合)も、縦軸を $d_{32}/V_E^{1/3}$ とし横軸を $We_N (= U^2 \cdot D_N \cdot \rho_c / \gamma)$ として、図中に破線で示した。これは、Kenics混合器での相関線に非常に近い位置にあることがわかる。

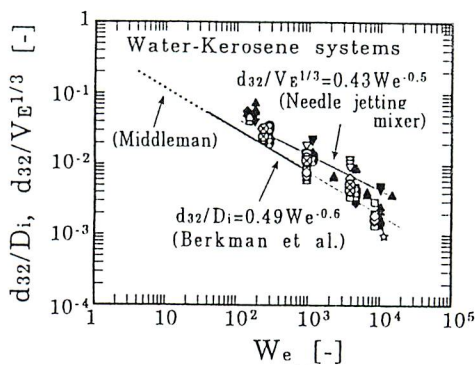


Fig.12 Correlation of d_{32}/D_i and $d_{32}/V_E^{1/3}$ with We . (Keys as in Fig.5)

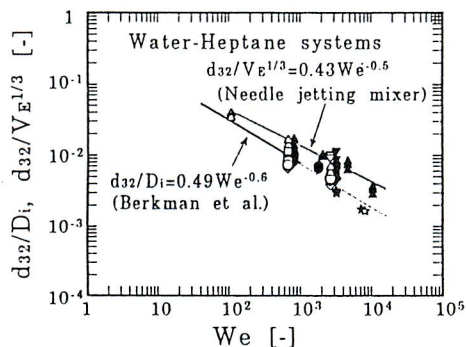


Fig.13 Correlation of d_{32}/D_i and $d_{32}/V_E^{1/3}$ with We . (Keys as in Fig.6)

低粘度液体の乱流混合による液液分散としてとらえた場合、ニードル噴射式乳化器の主乳化領域では、Kenics混合器の滴分裂が起こっている距離方向の区間での管内部空間と基本的に同じ機構が働いていると考えられる。また、同じ物質系を用いており、分散滴径分布もほぼ一致しているので、両相関線における係数のオーダーの一致は、ニードル噴射式乳化器の主乳化領域に関する検討の妥当性を示すものと判断される。

3. 4 所要エネルギーによる検討

前項での検討を更に明瞭な形で表現するには、Davies⁽³⁾や McManamey⁽⁹⁾ (攪拌槽中で攪拌翼近傍のドーナツ状領域を滴分裂の主領域と捉え検討している) によって示されているように、主乳化部に存在する流体の単位質量、単位時間当たりに流入するエネルギー P_M と分散滴の最大安定滴径 (d_{max}) またはそれと比例関係にある d_{32} を、例えば (5) 式⁽³⁾ のように相関づける必要がある。

$$d_{max} = c_1 \cdot d_{32} = c_2 \cdot (\gamma / \rho_c)^{0.6} \cdot P_M^{-0.4} \quad (5)$$

一方、Kenics混合器における主乳化部は、エレメントによる圧力損失などにより、その距離方向の区間としてエレメント数が10個程度まで⁽⁶⁾⁽¹¹⁾の領域と考えられる。そして、残りのエレメントはニードル噴射式乳化器の輸送部⁽¹⁾⁽²⁾に相当し、生成されたエマルションの安定化(活性剤の界面への平衡定着化)に役立っているものと考えられる。

そこで、水-ケロシン系で $\phi = 0.5$ の場合の各混合器における P_M と d_{32} の関係を求めた結果を図14に示す。ここで、ニードル噴射式乳化器については、

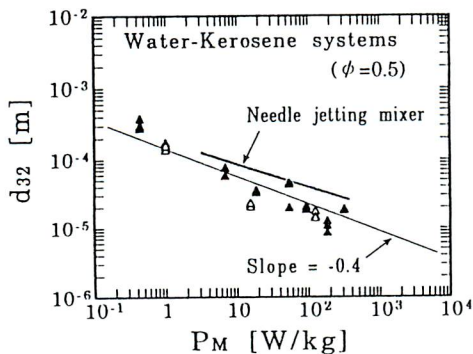


Fig.14 Correlation of d_{32} with P_M .
(Keys as in Fig.5)

(3)式により求められる d_{32} の代表値と(2)式の V_E を用いて求められる P_M の相関を示した。また、Kenics混合器については、10個のエレメントに相応する部分の管内空隙容積を有効乳化部容積 V_E として計算した P_M に対して d_{32} の実測値をプロットした。

図14より両乳化器の相関は非常に近い位置にあり、ここでもニードル噴射式乳化器の主乳化領域に関する検討の妥当性が示された。

4. まとめ

先に報告したニードル噴射式乳化器の主乳化領域に関する検討の妥当性を確かめ、その特徴をより明確にするための参照系として、低圧力損失タイプの静止型混合器であるKenics混合器を選び、ニードル噴射式乳化器の場合と同じ系(水-ケロシン、ヘプタン)を用いてその乳化特性を調べた。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 分散滴径分布は、滴径 d を d_{32} で基準化することにより、両乳化器共に操作条件によらず対数確率紙上でほぼ重なり合い、上限値を有する対数正規分布として近似できる。
- 2) 両乳化器の主有効乳化領域を考慮した無次元相関式は、両乳化器で同じオーダーの係数を有する。
- 3) ニードル噴射式乳化器での主乳化領域の容積として、次元解析とニードルからの自由噴流を仮定したモデルから得られた(2)式は妥当である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、実験等で多大のご協力を頂きました高松雅志氏(当時富山大学大学院修士課程学生)に、こころよりお礼申し上げます。

参考文献

- (1) 山本辰美, 西井健一, 川崎博幸, 田中久弥: “2列ニードル噴流によるW/Oエマルションの生成”, 化学工学論文集, 21(1995), 944-947.
- (2) 山本辰美, 西井健一, 川崎博幸, 山口信吉: “ニードル噴流を用いた小型連続乳化器の特性”, 微粒化, 5-2(1996), 64-70.
- (3) Davies, J.T.: “A Physical Interpretation of Drop Sizes in Homogenizers and Agitated Tanks, Including the Dispersion of Viscous Oils”, *Chem. Eng. Sci.*, 42(1987), 1761-1676.

- (4) Pahl, H. M. and E. Muschelknautz :
 "Static mixers and their applications",
Int. Chem. Eng., 22(1982), 197-205.
- (5) 熊沢英博, 新美富男: "機械的攪拌機と静止型
 混合器の設計思想について", *食品と開発*,
 32-10(1997), 49-52.
- (6) Middleman, S. : "Drop Size Distributions
 Produced by Turbulent Pipe Flow of Inmisci-
 ble Fluids through a Static Mixer",
Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.,
 13(1974), 78-83.
- (7) Berkman, P. D. and R. V. Calabress : "Dispersion
 of Viscous Liquids by Turbulent Flow in a
 Static Mixer", *AIChE J.*, 34(1988), 602-609.
- (8) 栗山雅文, 門叶秀樹, 今野宏卓: "乱流攪拌槽に
 おける分散液滴の大きさ", *微粒化*, 7-19(1998),
 427-433.
- (9) McManamey, W. J. : "Sauter mean and maximum
 drop diameters of liquid-liquid dispersions
 in turbulent agitated vessels at low disper-
 sed phase hold-up", *Chem. Eng. Sci.*, 34(1979),
 432-434.
- (10) Sprow, F. B. : "Distribution of drop sizes
 produced in turbulent liquid-liquid disper-
 sion", *Chem. Eng. Sci.*, 22(1967), 435-442.
- (11) Chemineer, Inc., KTEK-5 : "Drop formation of
 low-viscosity fluids in the Kenics mixer",
 Kenics Static Mixers KTEK Series, Chemineer,
 Dayton, OH(1988).



山本 辰美
 富山大学 工学部
 物質生命システム工学科 助手
 〒930-8555
 富山県富山市五福 3190
 Tel. 076-445-6861
 Fax. 076-445-6859

略歴: 1979年 富山大学 大学院 工学研究科
 修士課程修了。
 主として、液・液接触装置における流動および物質
 移動に関する研究に従事。



川崎 博幸
 富山大学 工学部
 物質生命システム工学科 助教授
 〒930-8555
 富山県富山市五福 3190
 Tel. 076-445-6860
 Fax. 076-445-6859

略歴: 1973年 富山大学 大学院 工学研究科
 修士課程修了。
 主として、気・液・固三相接触装置における流動
 および物質移動に関する研究に従事。



熊沢 英博
 富山大学 工学部
 物質生命システム工学科 教授
 〒930-8555
 富山県富山市五福 3190
 Tel. 076-445-6859
 Fax. 076-445-6859

略歴: 1971年 名古屋大学 大学院 工学研究科
 博士課程単位取得退学。
 主として、反応を伴う物質移動、気体分離膜および
 超微粒子、薄膜の液相合成の研究に従事。