

化学機械技術

25

化学工学協会

編

化学機械技術

25

化学工学協会

編

丸善株式会社

化学機械技術 第25集

¥ 3,000

昭和 48 年 5 月 1 日 発行

© 1973

編 者 社団法人 化学工学協会

発行者 飯 泉 新 吾

発行所 丸 善 株 式 会 社

編者との申合せ
により検印省略

郵便番号 103 東京都中央区日本橋二丁目3番10号

印刷 中央印刷株式会社・製本 切石製本株式会社

3058—1651—7924

序

化学工学協会関西支部において毎年開催される“化学機械技術講習会”も四分の一世紀を経て今年は第25回を迎えた。その間、種々の構想の下に多彩なテーマが取り上げられ、化学工学の発展に貢献してきた。この伝統の上に新たな展望を与えるべく討論検討を重ねた結果、本年度は次の四テーマを取り上げた。

1. 光化学反応装置設計の理論と応用
2. 現代プロセス制御理論の応用
3. 粉粒体に関する測定技術の進歩
4. 極限条件下での装置材料

光エネルギーを反応に利用した例は PNC 法以外あまり知られていない。現在多方面で光化学反応に対する関心が高まっているにもかかわらず未解決の問題が多い。最近目覚ましい発展を見せた現代制御理論がプロセスシステムの制御・設計にどのように応用されるかはすべてのエンジニアにとって関心が深い。一方、粉粒体に関する問題は常に古くて新しい問題であり、特に基礎的物性の測定技術は重要である。さらに、化学工学の発展と共に MHD 発電あるいは LNG の導入などにより対処すべき環境も広範囲になる。このためには苛酷な条件に耐えうる装置材料が必要となる。

本書は上記講習会のテキストとして編集され、各テーマについて第一線で活躍されている方々に具体例について経験を生かした解説をお願いし、執筆していただいた。化学工学のみならず工学に関係する技術者・学生諸氏に一読をおすすめしたい。

1973年4月

社団法人 化学工学協会

目 次

光化学反応装置設計の基礎理論（原納淑郎）

1. はじめに	1
2. 反応器設計の基礎式	2
2・1 輻射エネルギー収支式——光強度分布——	2
2・2 物質収支式	7
3. 操作条件——設計因子とその影響——	9
3・1 定常状態の仮定（ b の影響）	9
3・2 光学的厚さ（ $\epsilon=2\epsilon_0$ ）の影響	9
3・3 混合拡散の影響	11
3・4 反応器形状の影響とスケールアップ	13
4. エネルギーの利用率	15
5. おわりに	16
文 献	17

光を用いた排水処理装置（広瀬道郎，遠藤 瞭）

1. はじめに	19
2. 排水処理装置概要	20
3. 排水処理への光の利用	22
3・1 紫外線の利用と LIGHTOX の原理	22
3・2 その他の光利用	26
4. LIGHTOX による排水処理	29
4・1 LIGHTOX の特徴	29
4・2 適用分野	30

4・3 フローの概要	32
4・4 光反応器の設計法	32
4・5 実排水による運転結果	34
5. お わ り に	36
文 献	37

光ニトロソ化反応装置の設計（原陽一郎，安田良一）

1. 緒 言	39
2. PNC 法の開発	39
3. 光ニトロソ化反応の特性	41
4. 新しい概念の導入	43
5. 光源の選択	46
6. 反応装置の選択	48
7. 光反応装置の設計公式	50
8. お わ り に	53
文 献	53

状態方程式とプロセス制御（高松武一郎）

1. 緒 言	55
2. システム固定と状態方程式	56
3. プロセスシステムの最適制御	61
3・1 静的最適制御	63
3・2 動的最適制御	65
4. プロセスシステムの多変数制御	71
4・1 線形微分方程式の対角化とモードの意味	71
4・2 モード制御による非干渉制御系の設計	74
5. 結 言	76
文 献	76

システム感度とプロセス設計（橋本伊織，塩谷捨明）

1. はじめに	77
2. 代数方程式系で表現されているプロセスシステムの感度解析	78
2・1 随伴変数を利用する方法	79
2・2 感度係数，感度方程式を利用する方法	82
3. 常微分方程式系で表現されているプロセスシステムの感度解析	83
4. 不確定性を有するプロセスシステムの設計	85
5. 単純な槽型反応器の合理的設計例	89
6. おわりに	93
文 献	93

分布定数反応システムの安定性解析（松原正一，西村義行）

1. はしがき	95
2. システム方程式	96
3. 特異点の解析	98
4. 特異点の唯一性に関する条件	101
5. 不動点法による特異点の数に関する考察	103
6. Liapunov の第1の方法	104
7. Liapunov の第2の方法（直接法）	105
8. あとがき	109
文 献	110

粉粒体の物性測定 ——付着現象と流動性——（青木隆一）

1. ま え が き	111
2. 粉体粒子1 接触点における付着力	112
2・1 付着力の分類	112

2・2 van der Waals 力および静電気力	112
2・3 固体架橋	113
2・4 液体架橋 (液橋)	113
2・5 接触点における変形	115
2・6 3種類の付着力の比較	116
2・7 付着力の測定	117
3. 粉体層の引張強さ	121
3・1 引張強さに関する Rumpf の式	121
3・2 引張強さの測定	123
4. 粉体層の剪断試験	125
4・1 破壊包絡線	126
4・2 simple powder	127
4・3 単純圧縮強さ f_c およびフローファクター FF	129
4・4 剪断試験法	129
5. 流動性に関する考察	134
6. む す び	136
文 献	137

粒度測定の実況と問題点 (荒川正文)

1. は じ め に	139
2. 粒度とその表現	139
3. 粉体の特性と粒度	142
4. 主な粒度測定法	144
4・1 顕微鏡法	144
4・2 ふ る い	146
4・3 クールターカウンター	146
4・4 沈 降 法	147
4・5 カスケードインパクト	149

4・6 電磁波散乱法	150
4・7 その他の方法	150
5. 比表面積測定法	152
5・1 透 過 法	152
5・2 吸 着 法	152
5・3 浸 漬 熱 法	153
6. プロセスにおける粒度測定	154
文 献	156

含じん濃度測定技術の現状と問題点（井伊谷鋸一）

1. は し が き	157
2. 環境濃度の測定	160
3. 排出濃度の測定法のあらまし	161
4. 粉じん濃度測定の特ピック	167
4・1. サンプル系をつなぎ方	167
4・2. カスケードインパクター	169
4・3. 特殊な粉じん濃度計	170
4・4. ビトー管の粉じん粒子による付加動圧について	170
5. む す び	172
文 献	172

高温液および流動液による腐食と防食（栄 幸雄）

1. ま え が き	173
2. 伝熱面・流動腐食の事例と対策	173
3. 伝熱面腐食の機構	181
4. 流動腐食の機構	183
5. キャビテーションエロージョン	184
6. む す び	186

文 献	186
-----	-----

高温ガスによる腐食と防食——苛酷な条件を考えた場合——（木島 茂）

1. は じ め に	189
2. 高温の水素ガスによる侵食	190
3. ハロゲン化ガスによる侵食	191
4. 燃焼生成物による腐食	194
4・1 SO_2 カスに基づく腐食	194
4・2 SO_3 に基づく腐食	198
4・3 V_2O_5 に基づく腐食	200
5. お わ り に	202
文 献	203

低温・極低温装置材料とその挙動（北條英光）

1. 緒 言	205
2. 低温下における材料の機械的挙動	206
2・1 低 温 脆 性	206
2・2 セ レ ー シ ョ ン	208
3. 低温脆性の評価法	209
3・1 衝撃試験と遷移温度	209
3・2 単純引張試験	210
3・3 切 欠 試 験	212
3・4 破 壊 靱 性	213
4. 低温用装置材料	214
4・1 鉄系金属材料	215
4・2 非鉄金属材料	220
4・3 高 分 子 材 料	222
文 献	225

光化学反応装置設計の基礎理論

原 納 淑 郎*

1. は じ め に

光化学反応の工業化例は基礎研究に較べて極めて少ないが、東レの光ニトロソ
化法の開発ならびに放射線化学反応の応用研究^{3, 14, 37, 35, 58)}の発展などにより近年
工業的合成手段として注目されつつある^{9, 15, 20, 21, 29, 30, 32, 33, 36, 40, 41, 54)}。また最近で
は污水处理の立場から、水中の有機物質の光化学反応の研究が多くなっている。
たとえば、澱粉や都市汚水の光酸化処理⁶⁾やアルドリン、エンドリンなどの有機
殺虫剤^{7, 24)}、ギ酸⁴⁵⁾、ドデシルベンゼンスルホン酸塩⁴⁴⁾の光分解など⁷⁾である。
Smith ら^{11, 19, 50)}は下水の第三処理とし光増感剤の使用をすすめている。

しかし、光化学反応を工業的手段として利用するには未解決の問題が多い。通
常反応器と比較して、①選択性があり、②熱力学的に不可能な反応も可能にな
る場合があり、③高温で行なう必要がない、などの利点があるが、その工業化を
さまたげている理由は、①エネルギーの利用度が低い、②光は多色光でその強
度は反応器の位置によって異なる、③反応が複雑であり、光に対する特性や物
性定数が不明である、④反応器の大きさ、形状、構造、材質に制限があり、し
かもそれらは光源の位置、形状と独立に設計できない、などである^{9, 15, 30, 33)}。

種々の反応器がある^{15, 30)}が、実験用代表例を図1に示す。平板型では焦点にラ
ンプを置く放物反射板(樋)型反応装置¹⁹⁾も有用である。図1(b), (c) (のり
サイクル式^{10, 45)})はCSTRとしても使用できる。操作上とくに問題になるのは
温度の調整、均一で定常な入射光の確保、析出物による器壁の汚染などで、い
ろいろ工夫される。たとえば、光重合用ディラトメータ¹⁹⁾、ワイパー付攪拌器をも

* 大阪市立大学工学部

つ重合反応器³¹⁾、ジェット型反応器³²⁾などがある。

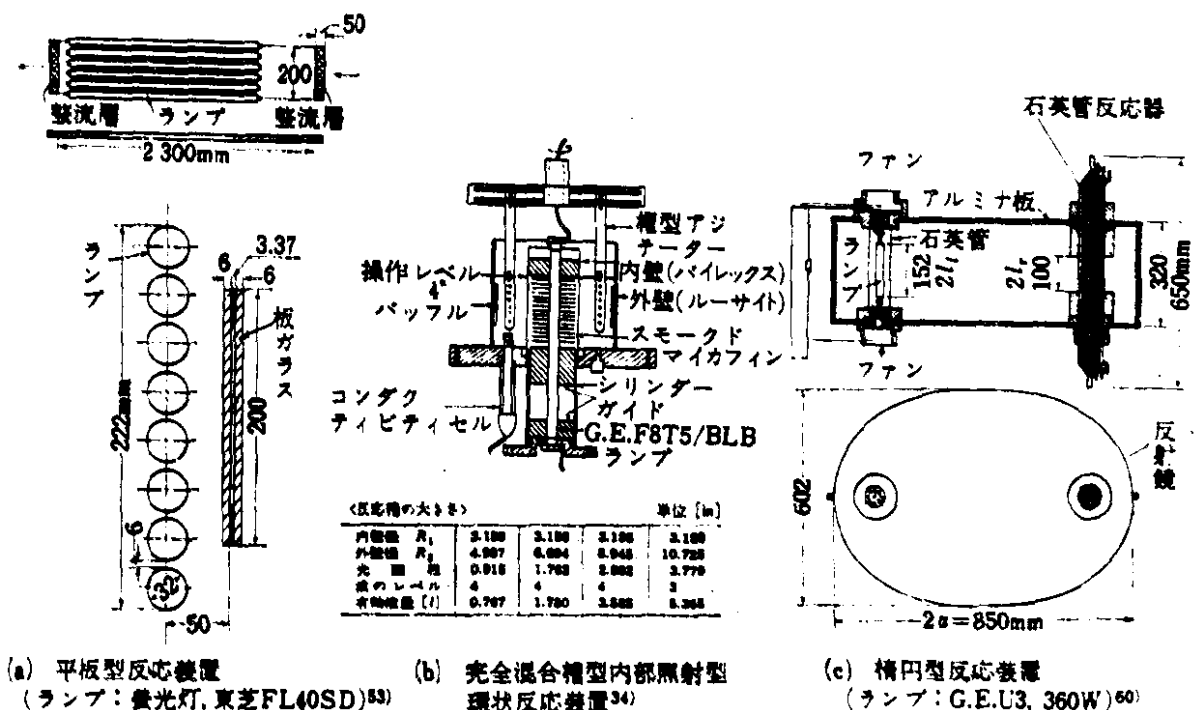


図 1 実験用反応装置

2. 反応器設計の基礎式

運動量、物質およびエネルギーの各保存式を考慮して設計されるが、光化学系では後者を熱および光のエネルギーに分けて取り扱わねばならない。運動量収支は通常反応器と同様であり、熱収支は反応熱の出入および反応速度の温度依存度が低い場合が多く、非等温系の取扱いも少ないので割愛する。

均一熱化学系では、熱源の位置にかかわらず系は熱平衡にあり、そのエネルギー収支は反応に伴う熱の出入に基づく平衡からのずれを問題とする。しかし光化学系では、輻射線が系を通過するときその光量子はそれを吸収して変化、消失する物質によって吸収されるため、光の強度はその媒質通過の前歴、吸光成分の濃度分布、反応器の形状と光源の位置などに本質的に依存する。

2.1 輻射エネルギー収支式——光強度分布——

系によって吸収される光の量（速度）は一般に次式で与えられる。

$$I_{a, \lambda, m} = -\nabla I_{\lambda, m} = \alpha_{\lambda} C_{\lambda} |I_{\lambda, m}| \quad (1)$$

$$\alpha_i C_i = \mu_i \quad (2)$$

ここで、 m は光の進行方向を示す。式 (1) を系内の微小部分について解き、得られる $I_{i,m}$ を光の全進行方向にわたって加算することにより、 I_i したがって $I_{a,i}$ が求まる。いずれも位置および濃度の関数である。吸光成分が多数ある系では、反応に関与する i 群と、関与しない j 群にわけて

$$\mu_i = \sum_j \alpha_{i,j} C_j + \sum_k \alpha_{i,k} C_k = \sum_j \alpha_{i,j} C_j + \mu_0 \quad (2)'$$

表 1²³⁾ に図 2 の反応器について、 $\mu = \text{一定}$ で求めた結果を示す。実際の反応操

表 1 光強度分布 ($\mu = \text{一定}$, 理想的入射光)

反応器	円筒管型	平行板型	環状管型
$I_a(r)$	$\mu I_w \frac{R}{r} [e^{-\mu(R+r)} + e^{-\mu(R-r)}] \quad (7)'$	$\mu I_w e^{-\mu r} \quad (3)$	$\mu I_w \frac{R}{r} e^{-\mu(r-R_1)} \quad (10)$
I_a	$\mu I_w (1 - e^{-\epsilon}) / A \epsilon \quad (8)'$	$\mu I_w (1 - e^{-\epsilon}) / A \epsilon \quad (3)'$	$\mu I_w (1 - e^{-\epsilon}) / A \epsilon \quad (10)'$
$\bar{R}$	$2R$	R	$R_2 - R_1$
ϵ	$2\mu R$	μR	$\mu(R_2 - R_1)$
A	$1/4$	1	$(R_2 + R_1) / 2 R_1$
S	πR^2	WR	$\pi(R_2^2 - R_1^2)$

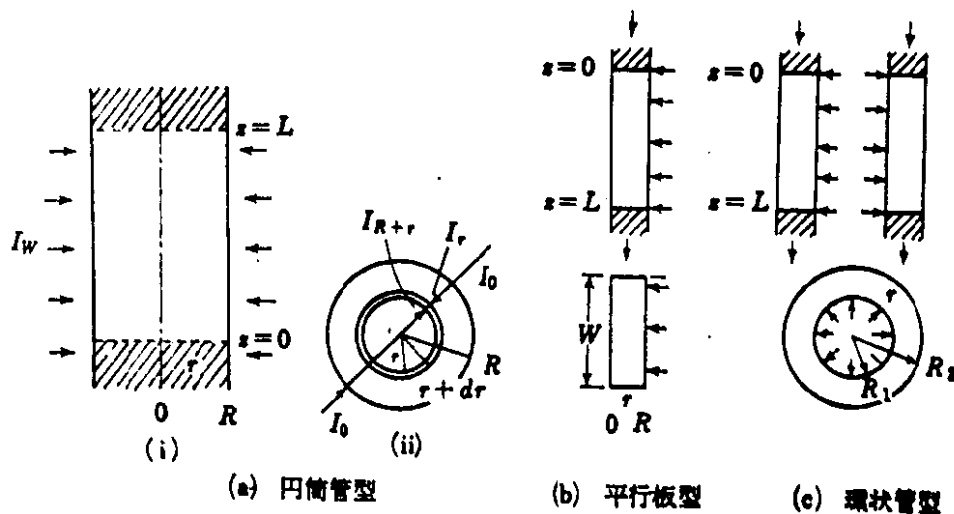


図 2 各種反応器の模式図 (理想的入射光, RM)

作では $\mu = \text{一定}$ の条件はほとんど満足されない。管型反応器を例として一般的取扱いを示そう²²⁾。図 2 (a) (ii) より位置 r に入射する光には二種類ある。

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (I_r \cdot r) &= \alpha_i C_i(r, z) I_r, \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (I_{R+r} \cdot r) &= -\alpha_i C_i(r, z) I_{R+r} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

全強度 $I(r, z)$ は $I_r(r, z)$ と $I_{R+r}(r, z)$ の和である。式 (4) を積分して

$$\begin{aligned} I(r, z) &= I_w \frac{R}{r} \left\{ \exp \left[-\alpha_i \int_r^R C_i(r', z) dr' \right] \right. \\ &\quad \left. + \exp \left[-\alpha_i \left(\int_0^R C_i(r', z) dr' + \int_0^r C_i(r', z) dr' \right) \right] \right\} \\ &= 2 I_w \frac{R}{r} \exp \left[-\alpha_i \int_0^R C_i(r', z) dr' \right] \cosh \left[\alpha_i \int_0^r C_i(r', z) dr' \right] \quad (5) \end{aligned}$$

上式は、光の強度は通過方向に勾配をもち、 α_i 、 C_i がそれほど大きくないときは無限大⁽⁹⁾ となること、流れが栓流であっても半径方向に濃度勾配が生ずることを示している。式 (5) は条件によって次の様に簡単になる。

(1) 半径方向の濃度勾配が無視できる場合

$$I(r, z) = 2 I_w \frac{R}{r} \{ \exp[-\alpha_i C_i(z) R] \cosh[\alpha_i C_i(z) r] \} \quad (6)$$

$$I(r) = \frac{2 I_w}{R \alpha_i C_i(z)} \{ 1 - \exp[-2 \alpha_i C_i(z) R] \} \quad (6)'$$

(2) μ = 一定と仮定できる場合

$$I(r) = I_w \frac{R}{r} \{ \exp[-\mu(R-r)] + \exp[-\mu(R+r)] \} \quad (7)$$

$$I = \frac{2 I_w}{R \mu} [1 - \exp(-2 \mu R)] \quad (8)$$

(3) $\alpha C \rightarrow 0$ のような系

$$I(r) = \frac{2 R I_w}{r} \quad (9)$$

$$I = 4 I_w \quad (9)'$$

実用反応器内の光強度分布

2・1 項では光はランプの軸に垂直方向に放射される(radial light model, RM)と仮定した。この条件は実際には満足されないであろう。使用するランプは点または線光源ではなく、有限の半径をもつ円管であり、光はすべての方向に放射される。また理想的形状の反応器を設計することは不可能である。光を透過、反射する面の拡散度も一様でなく、器内の反射、屈折も存在する。

最近、以上の点を検討した報告が増えているが、式が複雑なため、 μ = 一定の

仮定がおかれる。まず、Jacob^{34,35b)}らは図1(b)を用い、ランプをすべての方向に放射する線光源(normal light model, NM)として取り扱った際の理論強度分布を求め、実験値と比較した。いま図3(a)で、線光源が無限個($n \rightarrow \infty$)の点光源よりなるとすると、器内の光強度は次式で与えられる。

$$I_\lambda(r, z) = \frac{F_{L,\lambda}}{\pi} \int_0^L \frac{1}{\rho^2} \exp\{-[\mu_\lambda(r-R_1) + \mu_{\lambda,w}\Delta r_w]\rho/r\} dz' \quad (11)$$

$$I_\lambda(r, z) = \frac{F_{L,\lambda}}{\pi} (\theta_1 + \theta_2), \quad \mu_\lambda, \mu_{\lambda,w} = 0 \quad (12)$$

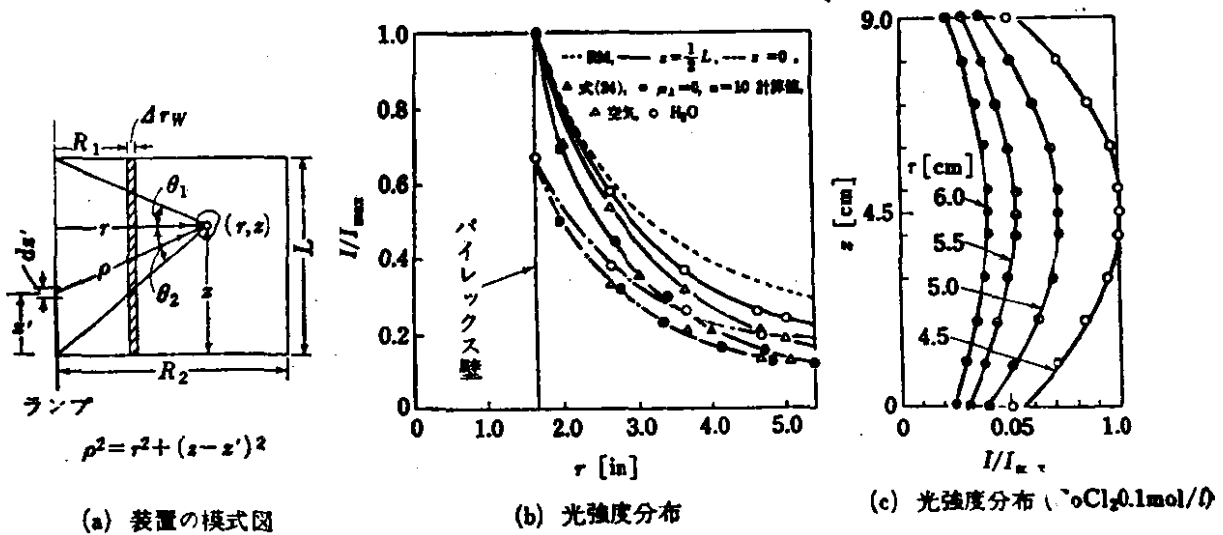


図3 環状型反応器内の光強度分布

まず、系内に吸光物質のない場合について式(12)と式(11)の級数近似式との比較から $n=10$ の点光源に近似される。図3(b)はこの近似式、RMによる式(10) ($I_w = F_L/2\pi R_1$, I_a/μ)と実測値を示す。 z が $L/2$ より離れるほどRMとの相違は大きい。実測値との相違は器内の反射、屈折、ランプの大きさによるもので、補正係数が求められている。しかし、系によっては補正なしによい一致が見出されている³⁶⁾。図3(c)は明島ら²⁾の結果である。

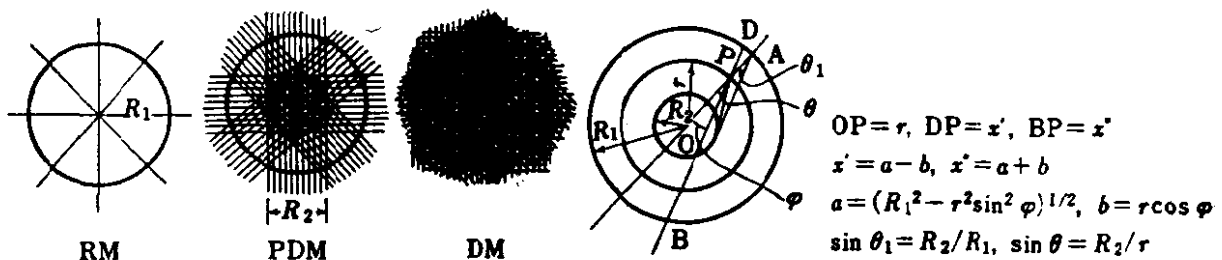


図4 管反応器内の光の分布モデル

Jacob ら^{35a)} は楕円型装置 (20"×18.25", ランプ直径 1.5") 内の強度分布も測定した。それによると反応器の直径が 0.5" より小さいときは器内の強度はほぼ均一としてよい。Matsuura ら⁴³⁾ によると従来の RM (図 4 で $R_2, \theta, \varphi \rightarrow 0$), 均一に分布しているとする diffuse model^{28, 42, 45)} (DM: $R_2 \rightarrow R_1, \theta_1 = \pi/2$), ならびにそれらの中間モデル (PDM) による強度分布は式 (1) より次式で与えられる。

PDM

$$I_{\lambda}(r) = I_{w,\lambda} \left(\frac{\theta}{\theta_1} \right) \int_{-\theta}^{\theta} (e^{-\mu x'} + e^{-\mu x''}) \frac{d\varphi}{2\theta} \quad R_2 \leq r \leq R_1$$
$$I_{\lambda}(r) = I_{w,\lambda} \left(\frac{\pi/2}{\theta_1} \right) \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (e^{-\mu x'} + e^{-\mu x''}) \frac{d\varphi}{\pi} \quad 0 \leq r \leq R_2$$

(13)

∴ RM

$$I_{\lambda}(r) = \text{式 (6)}$$

(6)

DM

$$I_{\lambda}(r) = \frac{I_{w,\lambda}}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (e^{-\mu x'} + e^{-\mu x''}) d\varphi$$

(14)

$$\bar{I}_{\lambda, \mu \rightarrow 0} = 2 I_{w,\lambda}$$

(14)'

RM の式 (10)' に対応する式 (14)' から、同じ平均強度をうるのに PM では RM より 2 倍の I_w が必要であり、実際の系ではほぼ DM が適用できるが、図 5 から $I_{w,\lambda}$ を RM で評価すると 70% の誤差を生ずることが判る。しかし、この $I_{w,\lambda}$ を用いて算出される実測反応速度定数の最大誤差は $n=1/2$ の反応 (式(20)) で約 5%, $n=1$ で約 19% と見積もられる。どのモデルが適用できるかを実験的に知る方法は直径の異なる反応器に入射する $I_{w, tot}$ を光量計で実測すればよい⁴⁸⁾。

RM

$$(I_w)_1 / (I_w)_2 = R_2 / R_1$$

DM

$$(I_w)_1 / (I_w)_2 = 1$$

(15)

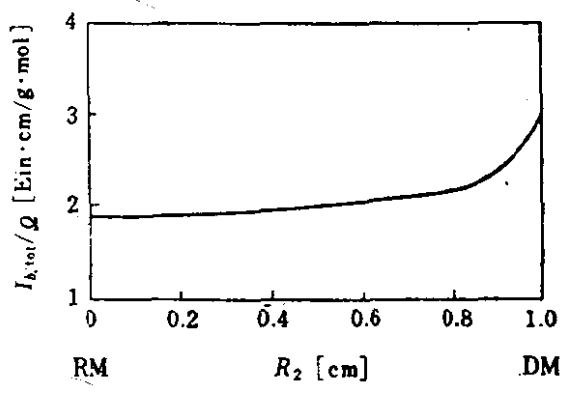


図 5 光量計データの解析結果に及ぼす影響 ($R_1=1$ cm)

なお, DM を Z 方向に拡張した (NM) 強度分布式⁶¹⁾, $\mu = \alpha C^d$ なる指数モデルによる検討^{52c, f)} も報告されている.

2.2 物質収支式

成分 i に関する物質収支式は次式で与えられる.

$$-v\nabla C_i + D_i\nabla^2 C_i + \Omega_i = \partial C_i / \partial t \quad (16)$$

前述のように, 栓流でも光の通過方向に濃度勾配が生ずるので, 式 (16) 第 2 項中のこの方向の移動に関する項を無視することはできない. 定常状態では右辺は 0 である.

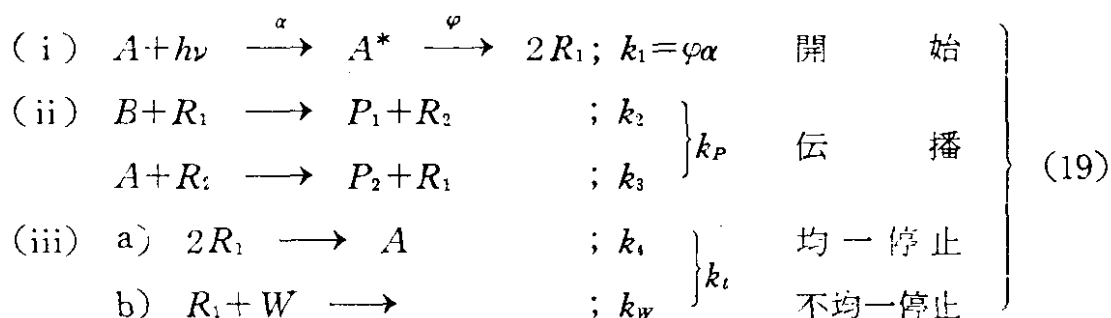
Ω は生成速度である. 最も簡単なものは, ウラニルイオンを光増感剤 S とするシュウ酸の分解のように次式で与えられるもの

$$-\Omega_i = k(\varphi\alpha C)_s IC_i = k(\varphi\mu)_s IC_i = k(\varphi I_a)_s C_i \quad (17)$$

$A \xrightarrow{h\nu} B$ 型反応 (シュウ酸第二鉄カリウムの還元, 塩化白金酸の分解など)

$$-\Omega_i = \varphi\alpha_i C_i I = \varphi I_{a,i} \quad (18)$$

などである. これらはむしろ特殊であって, 一般の反応は原子やラジカルの関与する連鎖型であり, 定常状態 SS の仮定がおかれる. たとえば



R_1 の均一 (二分子) 停止, a) が優勢のとき

$$-\frac{dC_A}{dt} = \varphi I_a + k_2 \left(\frac{\varphi I_a}{k_4} \right)^{1/2} C_B, \quad \frac{dC_{P_2}}{dt} = k_2 \left(\frac{\varphi I_a}{k_4} \right)^{1/2} C_B \quad (20a)$$

R_1 の不均一 (一分子) 停止, b) が優勢のとき

$$-\frac{dC_A}{dt} = \varphi I_a \left(1 + \frac{2k_2}{k_w} \right) C_B, \quad \frac{dC_{P_2}}{dt} = 2\varphi I_a \left(\frac{k_2}{k_w} \right) C_B \quad (20b)$$

$$\therefore \frac{dP_2}{dt} = k_P \left(\frac{\varphi I_a}{k_t} \right)^n C_B; \quad \text{a) } n=1/2, \text{ b) } n=1 \quad (20)$$