

論 文

液/液系における静電プロセス

— 静電微粒化による水/油エマルションの作製 —

高橋優介, 金沢誠司¹, 野本幸治

(2005年8月1日受付; 2005年10月27日受理)

Electrostatic Process in Liquid/Liquid System

- Production of W/O Emulsion by Electrostatic Atomization -

Yusuke TAKAHASHI, Seiji KANAZAWA¹ and Yukiharu NOMOTO

(Received August 1, 2005 ; Accepted October 27, 2005)

An experimental investigation of electrostatic atomization in liquid/liquid system was conducted with a view toward emulsification and demulsification processes. Fine water droplets were generated in silicon oil using a nozzle electrode with ac high voltage and a stable water-in-oil emulsion was produced without surfactants. The mode of atomization was observed as well as the trajectory of fine droplets flow. The diameter of fine droplets and their distributions were measured as a function of the applied voltage and its frequency. Electrohydrodynamic induced liquid flow with water droplets played the important role for the formation of the emulsion.

1. はじめに

液体中に異種の液体を注入する操作や 2 種類の液体が存在する液/液系での静電気現象についてはこれまで多くの研究がなされてきた¹⁻³⁾. 一般に液/液系での静電気現象には, 1) 静電微粒化した液滴の注入による 2 液の混合でのエマルションの作製²⁾, 2) 液体中に存在する微小液滴が電界下で分極して, 液滴どうしの合体による凝集肥大化およびその後の重力沈降による液体の分離⁴⁾, 3) それらの複合化した現象による液滴の変形や移動および分裂, さらに壁面や電極への付着^{5, 6)}, に分けられる. さらに電気流体力学的 (EHD) 効果により液体全体の流動現象⁷⁾も誘起され, 現象はより複雑になっている.

ここで, 静電微粒化によるエマルションの作製と分極した液滴粒子の肥大化をもとにする液/液の分離 (解乳化)

は, まったく逆の現象であり, 用いる装置や方式または印加する電界の種類 (直流, 交流やその重畳印加) や電界強度に依存するが, 場合によってはそれらが装置内の一部で同時に起きていることも考えられる.

一方, 正と負に帯電した液滴はクーロン作用力により静電凝集することが考えられるが, 液体中での報告例はあまりない. 静電微粒化の研究は直流電界を用いた液/気系での研究^{8, 9)}がほとんどであり, その場合には液滴は単極性に荷電されるため合体して凝集することは少ない. また, これまでの液/液系の静電分離やエマルションの解乳化では, 分離には限界がある¹⁰⁾.

液/液系での静電操作をさらに高めるには, この静電凝集作用を積極的に利用することが考えられる. すなわち, 正と負に荷電した帯電液滴を連続相中に分散させて利用後, すみやかに凝集させることができれば, 効率の良い液体操作が可能となる. たとえば液体中に存在する不純物を静電微粒化した液滴で捕捉し, その後に静電凝集作用で肥大化して重力沈降させて抽出することなどが考えられる.

本研究では w/o エマルションの作製とその反対の操作である解乳化を自在に行える手法の確立を目的としている. 液/液系での静電微粒化で一般に用いられるノズル電

キーワード: 液/液系, 電気流体力学 (EHD) 効果, w/o (油中水型) エマルション, 静電微粒化, 静電凝集
大分大学工学部電気電子工学科 (870 - 1192 大分市旦野原 700)

Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Oita University, 700 Dannoharu, Oita 870-1192, Japan

¹ skana@cc.oita-u.ac.jp

極を 2 つ用いて正負に帯電した微粒化液滴による静電凝集作用による w/o エマルションの高速解乳化を検討する装置を設計した. その第一段階である同一装置による w/o エマルション (分散相は水, 連続相はオイル) の作製を行った.

今回は液/液系での静電微粒化と w/o エマルションの特性について報告する. なお, 正負荷電による静電凝集およびその応用としての w/o エマルションの解乳化については第 2 報で報告する.

2. 実験装置と方法

今回使用した静電微粒化装置の概略図を図 1 に示す. リアクターは 50×50×65mm のアクリル製容器からなる. 図 2 に示すように高電圧印加電極としてステンレス製ノズル (長さ 15mm, 内径 0.17mm, 外径 0.35mm) を, アース電極としてステンレス製リング (内径 22mm, 外径 30mm) を用い, 電極間のギャップは 20mm 一定とした. 一般に液/液系での電極配置はリング電極を液体内部に置くことが多いが, 静電微粒化によって分裂した水滴がリング電極へ付着し, エマルションの作製や静電凝集作用の実験の妨げになるので, 本研究では装置外部に設置した.

ノズル電極とアース電極間には正極性または負極性の直流高電圧電源 (マクセック, APM-15K1.7P) または周波数を可変とする交流高電圧電源 (交直両用高圧アンプリファイア: Trek, 20/20C と任意波形発生装置: NF, WF1943 の組み合わせ) を用いて電圧を印加した. なお装置は, 図 1 に示す点線で囲まれた部分に示すようにもう一方の電極系を加えることで, 正負に直流荷電した微粒化液滴を注入し, それによる静電凝集作用について検討することができる.

分散相には蒸留水 (約 2mL), 連続相には粘度の異なる 2 種類のシリコーン油 (10cSt, 100cSt, 約 200mL) を使った. 蒸留水はノズル電極につながるパイプ内に充填し, ニードルバルブを通して 2kg/cm² の圧力が加圧された空気により, 無電圧時において 0.15mL/min の流量で供給した. 静電微粒化された液滴はストロボによる照明下で実体顕微鏡 (Nikon, SMZ-U-1, 倍率 10 - 100) またはデジタルマイクロスコープ (KEYENCE, VH-Z75, 倍率 75 - 750) とそれに接続した CCD カメラを用いて観測し, 画像は DVD レコーダに記録した. 粒径分布の解析は, 記録した画像をコンピューター上で画像処理して行った.

また, 観察しやすいように, 蒸留水はメチレンブルーで

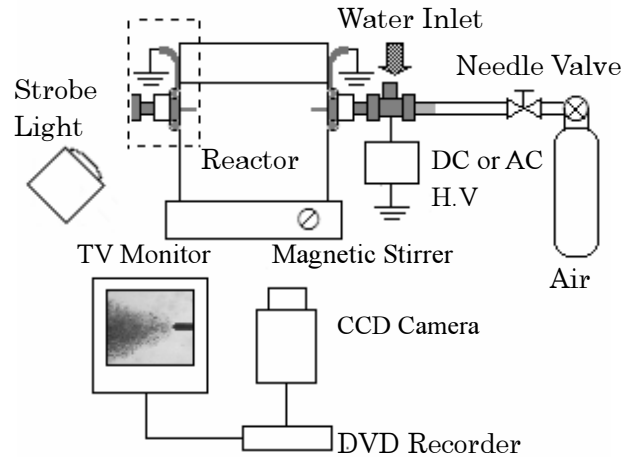


図 1 実験装置の構成図
Fig.1 Experimental set-up.

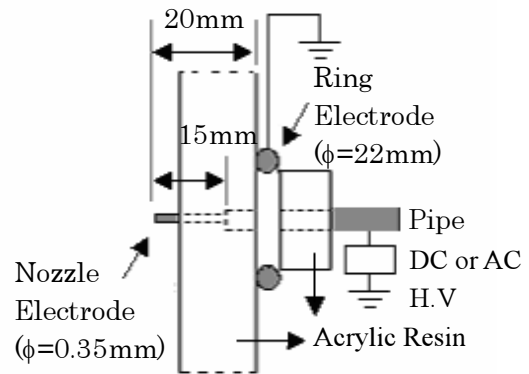


図 2 電極構成
Fig.2 Electrode geometry.

表 1 液体試料の物性値

Table 1 Physical parameters of silicone oil and distilled water.

試料液体	シリコーン油 (10cSt)	シリコーン油 (100cSt)	蒸留水
密度 [kg/m ³]	935	968	1000
動粘度 [m ² /s]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶
比誘電率 [-]	2.62	2.74	78.55
表面張力 [N/m]	20.1×10 ⁻³	20.8×10 ⁻³	71.8×10 ⁻³
導電率 [S/m]	1×10 ⁻¹³	1×10 ⁻¹³	1.7×10 ⁻⁴

着色した. 表 1 に今回使用した試料の物性値を示す.

3. 実験結果および考察

3.1 交流電圧印加による静電微粒化

図 3 は周波数 60Hz の交流高電圧を印加した場合の各印

加電圧におけるノズル近傍の液滴の様子である。印加電圧が増加するとノズル電極に付着した球状の水滴は電界方向に伸張して楕円状に変化する。これは液滴先端の電界が増し、電気力（マクスウェル応力）が増加してくると、先端曲率半径が小さくなるように変形して界面張力との平衡を維持するためである⁶⁾。約 2kV（実効値）で Dripping mode となり液滴が生成される（図 3(b)）。さらに印加電圧の上昇とともに水滴径は小さくなり、図 3(c) に示すようにコーン状になった液滴先端から微粒化が起きる。

Cone-jet mode である 4kV での水滴径は約 60 μ m であった（図 3(d)）。また、ノズル近傍の液面では流動の様子が観測された。

一方、正極性直流高電圧電圧を印加した場合には、周波数 60Hz の交流高電圧の場合と比べて、水滴の直径は大きく、10kV を印加した定常状態では約 0.3mm 程度であった。それゆえエマルションの作製には、より小さな水滴径が得られる交流高電圧を使用した。

また、今回使用した印加電圧の範囲内ではノズル電極部分での放電は観測されなかったため、油の劣化への影響はないと考えられる。

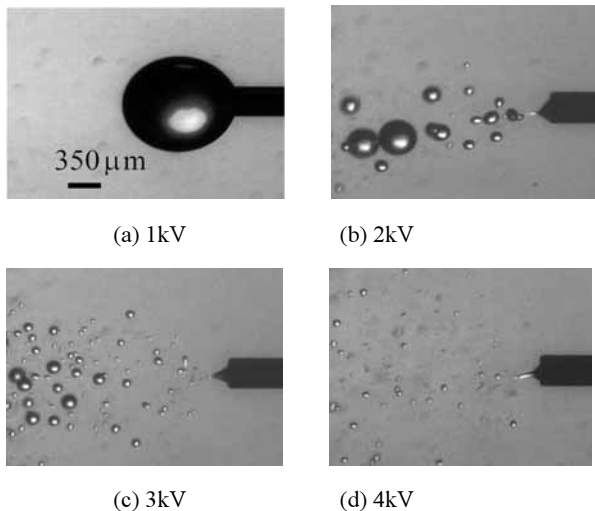


図3 印加電圧の変化による静電微粒化への影響
(シリコーン油 100cSt, 60Hz)

Fig.3 The effect of the applied voltage on the atomization.
(Silicone oil 100cSt, 60Hz)

3.2 周波数と粘性による影響

図4と図5はそれぞれ 10cSt と 100cSt のシリコーン油を用いた場合の各周波数における定常状態になったときの微粒化の様子である。微粒化はノズルより 3 次元的に生じるため、実体顕微鏡の焦点より外れた水滴の影響が画像上に濃淡として表れている。周波数が高くなると微粒化水滴

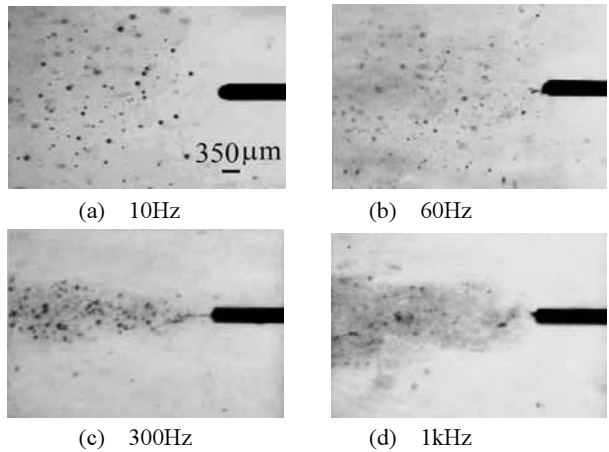


図4 印加電圧の周波数変化による静電微粒化への影響

(シリコーン油 10cSt, 6kV)

Fig.4 The effect of the applied voltage frequency on the atomization. (Silicone oil 10cSt, 6kV)

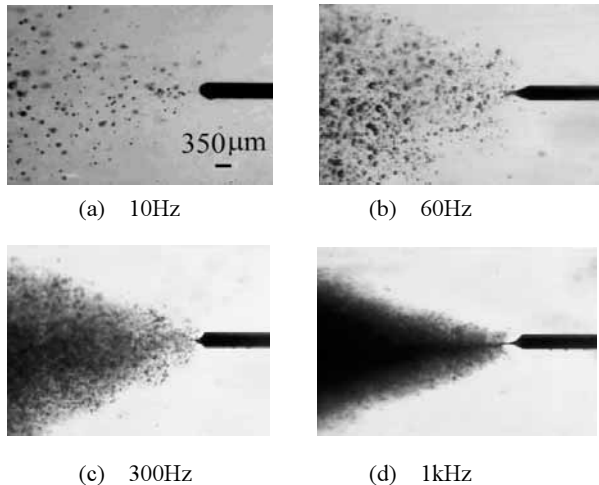


図5 印加電圧の周波数変化による静電微粒化への影響

(シリコーン油 100cSt, 6kV)

Fig.5 The effect of the applied voltage frequency on the atomization. (Silicone oil 100cSt, 6kV)

の径は小さくなり、液滴の個数は増えて噴霧濃度は大きくなる。また、連続相の粘性が高くなると、微粒化の様子は噴霧状から雲状になる。これは連続相に蒸留水を使用し、分散相に粘性の異なるケロシンやヒマシ油を用いた o/w エマルションの作製における粘性の影響とは逆の傾向であった¹¹⁾。

3.3 粒径特性

図6は雲状に液滴が噴霧されているときの拡大撮影した水滴画像を示す。この場合の平均粒径は約 10 μ m であった。図7と図8は連続相がそれぞれ 10cSt と 100cSt のシリ

コーン油中において印加電圧, 周波数を変化させたときに静電微粒化で得られた微小水滴の平均粒径の変化を示す. 微粒化開始電圧はどの周波数においても 2-3kV であり, 電圧が大きくなるにつれて粒径が小さくなることわかる. また, 周波数が増加すると粒径は小さくなる. 本手法では約 10 μm から 80 μm 程度の微小水滴が生成された. シリコン油の粘性の違いによる微粒化の瞬間画像 (図 4, 5) は異なるが, 個々の液滴の粒径はほぼ同じであることがわかる. 観測された微粒化水滴で最も小さいものは周波数 1kHz, 電圧 8kV の条件で, 直径約 4 μm であった. なお, 微粒化水滴の粒径は記録した動画より, 代表的な画像を選び, コンピューター上で画像処理ソフト (Illustrator, Ver.10 と IP Lab Spectrum, Ver.3.0) を用いて算出した. 約 50 個の液滴を含む画像から平均粒径, 標準偏差および粒径分布を求めた.

図 9 と図 10 はシリコン油 100cSt の場合の周波数 60Hz と 1kHz における粒径分布を示す. また, 周波数 1kHz の

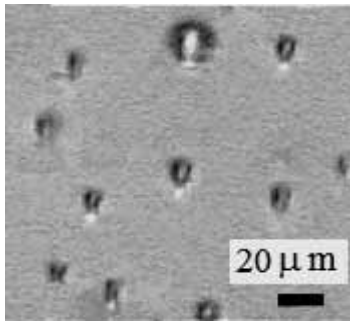


図 6 油中の水滴の様子

Fig.6 Image of water droplets in oil. (Silicone oil 100cSt, 8kV, 1kHz)

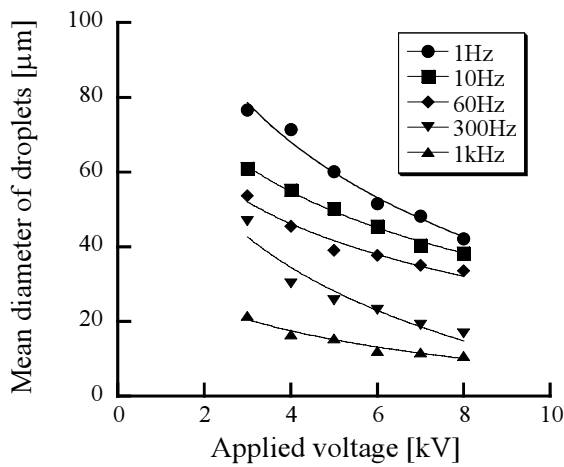


図 7 電圧-平均粒径特性 (シリコン油 10cSt)

Fig.7 Relation between the applied voltage and mean diameter of droplets. (Silicone oil 10cSt)

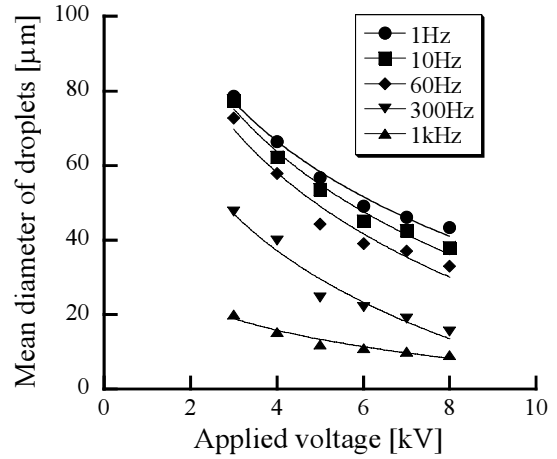


図 8 電圧-平均粒径特性 (シリコン油 100cSt)

Fig.8 Relation between the applied voltage and mean diameter of droplets. (Silicone oil 100cSt)

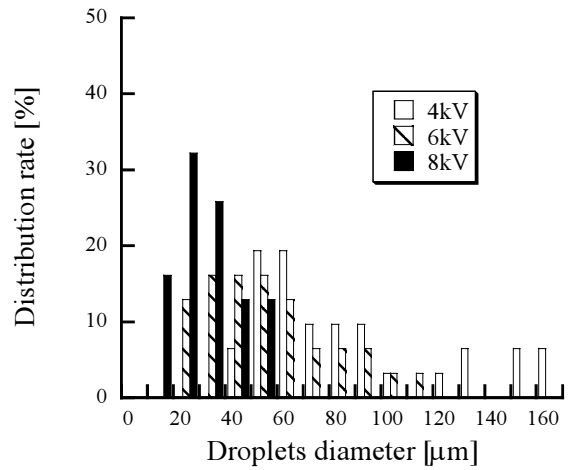


図 9 粒径分布特性 (シリコン油 100cSt, 60Hz)

Fig.9 Distribution of droplets diameter. (Silicone oil 100cSt, 60Hz)

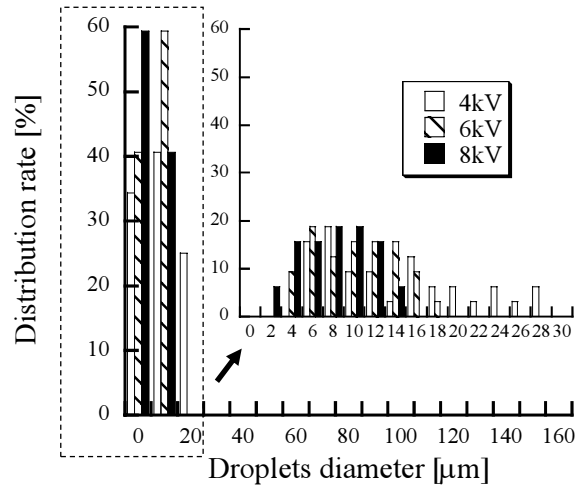


図 10 粒径分布特性 (シリコン油 100cSt, 1kHz)

Fig.10 Distribution of droplets diameter. (Silicone oil 100cSt, 1kHz)

場合には微粒化された液滴の粒径は $30\mu\text{m}$ 以下であったため、図 10 では右上部分に微小粒径範囲における分布を示す。印加電圧 4kV のときには粒径は、様々な大きさのものが一様に分布しているのがわかる。60Hz のとき平均粒径は $58\mu\text{m}$ で、標準偏差は $24\mu\text{m}$ である。一方、1kHz のとき平均粒径は $15\mu\text{m}$ で、標準偏差は $7\mu\text{m}$ である。6kV の場合も、多少粒径にばらつきはある。8kV では、60Hz のとき平均粒径は $33\mu\text{m}$ で、標準偏差は $12\mu\text{m}$ であり、1kHz のとき平均粒径は $9\mu\text{m}$ で、標準偏差は $3\mu\text{m}$ となった。印加電圧の増加に伴い、粒径分布が狭くなり微粒化された水滴の粒径がそろってきていることがわかる。また周波数が高いほうが粒径は小さくなり、分布幅も小さい液滴が形成できる。

3.4 EHD 効果による微粒化水滴群の軌跡

最も粒径の小さな水滴が得られる周波数 1kHz の場合の微粒化水滴群の軌跡を観測した。図 11 と図 12 はそれぞれ 10cSt と 100cSt のシリコーン油中での微粒化水滴群の軌跡の時間の経過に対する様子である。どちらの条件においても静電微粒化開始から約 8 分で 2mL の蒸留水は油中に分散した。したがって無電圧時では蒸留水は約 $0.15\text{mL}/\text{min}$ の供給量に設定してあるが電圧を印加することで、静電気力によって生じた EHD 効果のために流量が約 $0.25\text{mL}/\text{min}$ まで増加していることになる。微細水滴が装置内に一様に分布して、白く濁った状態となった。

装置は矩形であるため、ノズルからジェット状に噴出する微粒化水滴群はノズルと対面する壁により軌跡が曲がり、EHD 効果によって生じた装置内を循環する流れに沿って移動し続ける。磁気攪拌装置を併用することで均一な w/o エマルションが作製できる。粘性の低い 10cSt のシリコーン油連続相での微粒化の方が、100cSt の場合に比べてノズルからのジェット流は細く、装置内部への広がりも促進されることがわかる。ジェット流の発生は微小液滴の輸送技術としても利用できるものと考えられる。

3.5 エマルションの安定性

作製したエマルションの安定度を評価するために、微小水滴の沈降運動を検討した。油中に浮遊する 1 個の微小水滴の運動方程式は次式のような慣性力とストークスの法則による粘性抵抗の力が重力とのバランスで表される。

$$M_w \frac{dv}{dt} + 6\pi\eta av = (M_w - M_m)g \quad (1)$$

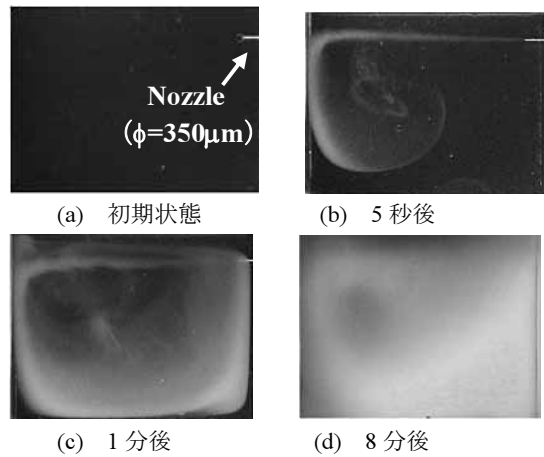


図 11 微粒化水滴群の軌跡
(シリコーン油 10cSt, 6kV)

Fig.11 Photographs of jet flow trajectories.
(Silicone oil 10cSt, 6kV)

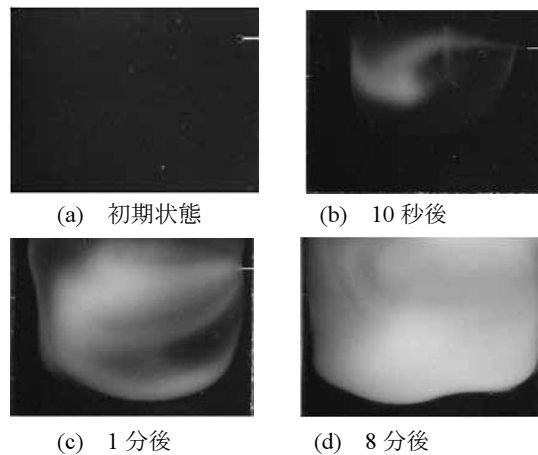


図 12 微粒化水滴群の軌跡
(シリコーン油 100cSt, 6kV)

Fig.12 Photographs of jet flow trajectories.
(Silicone oil 100cSt, 6kV)

ただし、 M_w は水滴の質量、 M_m は水滴と同体積の連続相の質量、 g は重力加速度、 a は水滴の半径、 v は水滴の沈降速度、 η は媒質の粘性係数であり、流動の影響や液滴の凝集はないと仮定した。この微分方程式より、水滴の終端沈降速度は

$$v_\infty \cong \frac{g(M_w - M_m)}{6\pi a \eta} \quad (2)$$

となる。式 (2) からシリコーン油 (10cSt, 100cSt) 中の微小水滴の沈降速度と水滴の粒径の関係を図 13 に示す。10cSt のシリコーン油では水滴の沈降速度は 100cSt の場合と比べて約 20 倍速くなることが予測される。図 7, 図 8 に示すように、今回作製した w/o 型エマルションは周波数 1kHz, 印加電圧 8kV の条件において平均粒径が約 $10\mu\text{m}$

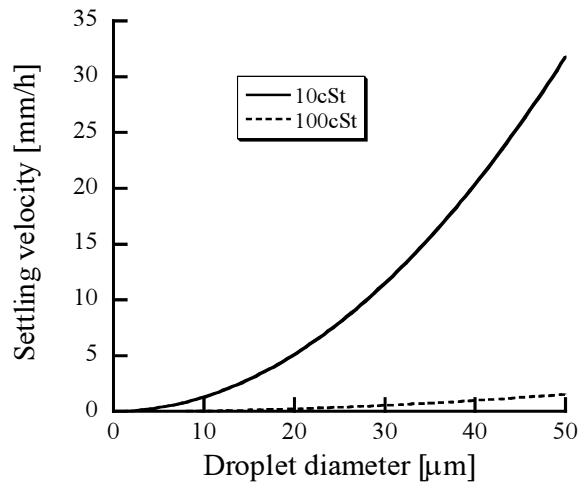


図 13 シリコーン油中の微小水滴の沈降速度

Fig.13 Calculated settling velocity as a function of droplet diameter.

であり、式 (2) から求められるシリコーン油 10cSt における沈降速度は約 1.5mm/h, 100cSt においては約 0.05mm/h となり、リアクター内の連続相の高さを 5cm とすると、高さ 5cm のところにある水滴が沈降するのに要する時間はシリコーン油 10cSt においては約 33 時間、100cSt においては約 944 時間になる。しかし、実験においては、粒径が異なる多数の水滴がリアクター内に分散していることや、水滴同士の凝集が起こるなど現象は複雑になる。したがって、1kHz, 8kV の条件で今回作製したエマルションは、エマルションの水と油が分離して、リアクター内の底に水が沈降し、連続相である油が目視により透明な状態になるまでに要する時間はシリコーン油 10cSt で約 15 時間、100cSt では約 50 時間であった。一方、シリコーン油 400mL と蒸留水 2mL を攪拌させて機械的に作製したエマルションの目視による分離までの時間はシリコーン油 10cSt においては約 20 分、100cSt においては約 7 時間であった。今回使用した装置では、界面活性剤を使うことなく安定したエマルションを作製することが可能であった。

なお、このエマルションに正と負に直流荷電した水滴を注入することで、エマルション内に分散する微細水滴を取り込み、凝集肥大化して重力沈降することによりエマルションの解乳化が促進されることを確認した。詳細については第 2 報で述べる。

4. まとめ

ノズル対リング電極系を用いた液/液系静電プロセス装置を試作し、その第一段階として静電微粒化によるエマルションの作製特性について調べた。

- (1) ノズル電極に交流電圧を印加した場合、電圧や周波数が高くなるほど微小な水滴が生成され、その粒径分布も狭くなる。1kHz, 8kV のときで平均粒径は約 10 μ m であった。
- (2) 静電微粒化による発生した微粒化水滴群は EHD 流動による流れによって装置内を循環する。
- (3) 今回作製した w/o 型エマルションは時間とともに微小水滴の凝集が起きるが、界面活性剤を使うことなく、シリコーン油 10cSt の連続相においては約 15 時間、100cSt においては約 50 時間安定していた。

参考文献

- 1) 静電気学会編, 新版 静電気ハンドブック, p.738, オーム社 (1998)
- 2) A. Watanabe, K. Higashitsuji, and K. Nishizawa : J. Colloid and Interface Sci., **64** (1978) 278
- 3) M. Sato, T. Hatori and M. Saito : IEEE Trans. Ind. Applicat., **33** (1997) 1527
- 4) O. Urdahl, T. J. Williams, A. G. Bailey and M. T. Thew : Trans. IChemE., **74** (1996) 158
- 5) 金沢誠司, 安形壮史, 大久保利一, 野本幸治 : 静電気学会全国大会講演論文集'03, p.73, 静電気学会 (2003)
- 6) J. S. Eow, M. Ghadiri and A. Sharif: Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects, **225** (2003) 193
- 7) 築地孝昭, 大山龍一郎, 金古喜代治 : 静電気学会誌, **17** (1993) 411
- 8) J. Zeleny : Phys. Rev., **3** (1914) 69
- 9) M. A. Nawaba and S. G. Mason : Journal of Colloid Science, **13** (1958) 179
- 10) 山本法泰, 赤峰修一, 金沢誠司, 大久保利一, 野本幸治 : 静電気学会全国大会講演論文集'01, p.35, 静電気学会 (2001)
- 11) 斉藤正浩, 佐藤正之 : 静電気学会誌, **17** (1993) 200