液/液系における静電プロセス (II)

-静電凝集作用を用いた水/油エマルションの解乳化-

金沢誠司*,1,高橋優介**

(2006年9月15日受付;2007年3月28日受理)

Electrostatic Process in Liquid/Liquid System (II)

- Resolution of W/O Emulsion by Using an Electrostatic Agglomeration Method -

Seiji KANAZAWA,*,1 and Yusuke TAKAHASHI**

(Received September 15, 2006 ; Accepted March 28, 2007)

Demulsification of W/O emulsion was carried out by the injections of positive and negative charged water droplets using the method of dc electrostatic atomization. The atomized water droplets with both polarities capture the suspended small water droplets in the emulsion and then collide with each other by means of Coulomb force. The aggregated droplets fall down due to the gravity as well as EHD flow effect, resulting in the separation of water and oil. The test liquid, which was prepared by the ac electrostatic atomization technique, maintained a state of emulsion for longer time if no electric field was applied. When the oppositely charged droplets were injected into the test liquid, the emulsion with a dull color gradually became transparent as a time elapsed. It was found that two injections of oppositely charged water droplets were effective for resolving the emulsion.

1. はじめに

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.2 種類の液体が混ざる状況において電界をか けることで,混合や分離といった現象が生じる。本研究では, 液/液系での静電プロセスとしてエマルションの生成とその 反対の操作である解乳化を同じ装置で自在に行える手法の 確立を目的としている.

前回の報告¹⁾では「液/液系における静電プロセス(I) – 静電微粒化による水/油エマルションの作製–」と題して,交 流高電界による静電微粒化を用いて平均粒径が約10µmの水 滴を油中に分散し,界面活性剤を使うことなく十数時間安定 した W/O(油中水型)エマルションの作製が可能であること を示した.反対の操作である解乳化は,産業的には静電脱塩

キーワード:液/液系,W/O(油中水型)エマルション,静電凝 集,静電微粒化, EHD.

* 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

** 太平洋セメント株式会社上磯工場設備部(049-0193 北海 道北斗市谷好 1-151) Taiheiyo Cement Co., Kamiiso Plant, 1-151, Taniyoshi, Hokuto, Hokkaido 049-0193, Japan

¹ skana@cc.oita-u.ac.jp

技術²⁾に用いられているが、その基礎研究として W/O エマ ルションの静電分離については多くの報告がある³⁻¹²⁾. さら に電気的解乳化に加えて気泡注入¹³⁾や超音波の併用¹⁴⁾が行 われているが、その分離には限界がある.水滴の分極効果に よる凝集では水濃度が低くなるほど、水滴間の距離が長くな り、吸引力が低下する.そのため、最終的には0.1%程度の水 が未分離のまま油中に残留することになる¹⁵⁾.

正と負に荷電した帯電水滴を油相中に分散させて油中に 存在する不純物または残留する微小水滴を捕捉後,クーロン 作用力により,すみやかに凝集させることができれば,その 後肥大化した水滴は重力沈降して抽出することができる.し たがって,効率の良い液体操作が可能になると考えられる. さらに,クーロン作用力を大きくするには流動や交流電界, 超音波などの補助手段を用いることにより水滴同士を接近 させることが重要となる¹⁶.

しかしながら,静電凝集法はESP(電気集じん装置)への 応用技術として,煙などのサブミクロン粒子に適用し,より 高い集じん率を得た報告例¹⁷⁾があるが,液体中に分散する 微小液滴の凝集法としての応用例はあまりない.油相中の水 相の除去は,原油の脱塩処理以外では,印刷機のインキ洗浄 液の再生¹⁸⁾などへの新たな試みもあり,今後,環境負荷低 減のためのリユース技術として重要になると考えられる。

そこで本研究では液/液系での静電微粒化で一般に用いら

れるノズル電極を装置壁面に対向させて設置し,正,負に帯 電した微粒化水滴を注入して静電凝集作用による W/O エマ ルションの高速解乳化を行う装置を設計した.電気流体力学 的(EHD)効果を併用して,エマルション中の帯電水滴の流 動による衝突,凝集を促進させた.また,正・負に帯電した 水滴を注入した場合とノズル電極に電圧だけ印加して水滴 を注入しない場合との比較も行った.

2. 実験装置と方法

今回試作したW/Oエマルション解乳化装置の概略図を図1 に示す. リアクターは80×100×60mm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 電極としてエマルション作製時にはステンレス製リング(内 径 22mm, 外径 30mm)を使用した. 前報¹⁾ で述べたように, ノズル対リング電極系の場合,電極間にはアクリル製の壁面 が存在するため直流電圧を印加したときには安定化した微 粒化を行うことができないので、エマルション解乳化時には アース電極としてリング電極の代わりにタングステン線(直 径 40µm)を装置上部に設置した。線電極の位置については, 微粒化の様子を観測しながら, ノズル電極先端と線電極の距 離を 25mm とすることで、直流電圧の印加においても 100µm 以下の微小液滴の生成を可能にした. この電極系を装置壁面 に対向して設置し、直流電圧による静電微粒化を用いてリア クターの左右に設置されたノズル電極からそれぞれ正と負 に荷電した微粒化水滴を注入できるようにした.

帯電微粒化水滴の注入は行わず,水を充填していないノズ ル電極に電圧を印加することで,これまで多く実施されてい る通常の電気的解乳化特性も評価した。

エマルションの解乳化状況の測定には、水と油の分離度を 数値化するためにレーザ光の透過特性を利用した. He - Ne レ ーザ光をリアクターの底から高さ 20mm の位置に照射し、エ マルションを透過したレーザ光を PIN photodiode で受光し、 その出力電圧をオシロスコープによって測定した. レーザ光 の透過率 T は次式で定義した.

$$T = \frac{V_{W/O}}{V_{oil}} \times 100 \quad [\%] \tag{1}$$

ただし、 V_{W/O} はエマルションの場合の出力電圧値であり、 V_{ol} はシリコーン油のみの場合における出力電圧値である. エマルション中の水濃度とレーザの透過率の関係を調べる と、図3のように非線形的な関係であり、レーザ光が透過す るのはエマルション中の水濃度が約 0.04~0.12%の範囲であ ることがわかった.この校正曲線を用いてレーザ光の透過率



図1 実験装置の構成

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus.



図2 解乳化のためのリアクター

Fig.2 Schematic diagram of the reactor for demulsification process.



図3 エマルション中の水濃度とレーザ光透過率の関係

Fig.3 Relation between water concentration in the emulsion and transmission of the laser beam.

から油中の水濃度を求めた.

解乳化するための試料(W/O エマルション)は前報¹⁾で 述べた交流電界による静電微粒化(1kHz,8kV)を用いて, 平均粒径が約10μmの微粒化水滴を油相に分散することで界 面活性剤を使用することなく作製した.分散相には蒸留水(2

表1 液体試料の物性値 (20℃)

Liquid	Silicone oil	Distilled water
Density [kg/m ³]	935	1000
Viscosity [Pa·s]	9.4×10 ⁻³	1×10^{-3}
Surface tension [N/m]	20.1×10^{-3}	72×10^{-3}
Relative permittivity [-]	2.62	80
Electric conductivity [S/m]	1×10^{-13}	1.7×10^{-4}

Table 1 Physical properties of the sample liquids.

~4mL),連続相にはシリコーン油(10cSt,約400mL)を使 用し,水濃度が0.5~1%になるようにした.蒸留水はノズル 電極につながるパイプ内に充填し,空気(圧力2kg/cm²)で 加圧され,ニードルバルブにより流量調整して,ノズルより 注入した。無電圧時における蒸留水の噴出量は約0.14mL/min である.実験は室温が15~20℃のもとで行った。表1に使用 した液体試料の物性値を示す.

図4はより安定したエマルションが作製できるように磁気 攪拌装置を併用しながら静電微粒化を行っている様子であ り、時間が経つにつれてリアクター内の液体は不透明となっ て装置全体に広がり、リアクターの裏側に貼り付けた文字シ



(a) initial state

(b) after 1 minute

ート (EHD) が見えなくなっていく状況がわかる.約8分後 には水濃度が 0.5%の W/O エマルションが作製された. この W/O エマルションは重力沈降により水が分離するためには 約15時間かかった.

3. 実験結果および考察

3.1 静電凝集によるエマルションの解乳化

作製したエマルションに対して電極にそれぞれ正極性,負 極性直流高電圧を印加すると、ノズル電極近傍のエマルショ ン中の微小水滴は正,負に荷電され、ノズルからアース電極 に向かって生じた EHD 流動によって移動する.荷電された 微小水滴がクーロン作用力(吸引力)によってリアクター中 央で衝突すると凝集が起こり、肥大化した水滴は重力沈降し ていくと考えられる.しかし、それぞれのノズル電極に同極 性の電圧を印加すると、凝集作用はほとんど見られなかった. これは荷電された微小水滴が同極性のため、クーロン作用力 は反発力となり、衝突が起こりにくいためと考えられる.ま た、印加電圧の大きさを変化させた場合、図5のように電圧 が大きいほど解乳化が促進された.ただし、15kV 以上の電 圧印加では放電音が確認され、油の劣化等への影響を避ける

(b) after 10 seconds

(b) after 8 minutes

図4 W/O エマルションの作製の様子 (1 kHz, 8kV) Fig.4 Photographs of W/O emulsion production process. ため、これ以上の電圧は印加しなかった.

3.2 直流電圧印加による静電微粒化

直流高電界による静電微粒化において正・負に荷 電した水滴を生成し,エマルション中に注入する. 図6はノズルー線電極系において正極性と負極性の直流高電 圧を印加した場合のノズル近傍の水滴の様子である.細長く 伸張した液滴は上下に振動し,その先端から微粒化が起きて いる.また,印加電圧の上昇にともないノズルからアース電 極へ向かう流動,液面が上昇するポンピング現象などの EHD 効果が強まっていく様子が確認された.これは,イオンドラ ッグ圧力やグレーディエント力がより大きくなることが原 因と考えられる.

図7にシリコーン油中で,直流電界により水滴を静電微粒 化させたときの平均粒径の印加電圧に対する変化を示す.生 成された帯電水滴の平均粒径は13kVにおいて約60µmであ った.電圧印加時の流量は約0.3mL/minであった.また,正 極性,負極性ともに平均粒径はほぼ等しく,極性による微粒 化液滴径への影響は見られなかった.

3.3 正と負に荷電した水滴注入の効果

図8は電極に直流電界を印加し,静電凝集の際に,静電微 粒化により正・負に荷電した水滴をエマルション中に注入し た場合と注入しない場合の解乳化の実験結果を示している. 帯電水滴を注入した場合の方が,レーザが 100%透過するま での時間が明らかに速く,電界の印加のみの解乳化に比べ, 凝集した水滴が大きく,沈降していく水滴数も多いことが目 視で確認された.さらにシリコーン油のみの油相中に正・負

図5 解乳化特性(印加電圧の影響)

Fig.5 The effect of the applied voltage on the electrical resolution of the W/O emulsion.

に荷電した水滴を注入した実験では、帯電水滴が静電凝集す る様子が観測された.凝集した水滴にさらに別の水滴が突入 し肥大化する場合もあった.また、水濃度が高いほど解乳化 が速く行われることがわかった.これはエマルション中に存 在する水滴が多いため、水滴同士の間隔が狭く、凝集が促進

(a) Positive 13kV (b) Negative -13kV 図6 直流電界による静電微粒化 Fig.6 Atomization images by dc electric field.

図7 印加電圧-平均粒径特性

Fig.5 Relation between the applied voltage and mean diameter of droplets.

図8 解乳化特性(帯電液滴注入の効果)

Fig.8 The effect of charged droplets injection on the electrical resolution of the W/O emulsion.

されやすいためと考えられる.帯電水滴を注入することでレ ーザ光が100%透過するまでに要する時間は、水濃度が0.5% の場合で70秒,1%の場合で50秒短縮された.すなわち,水 の濃度が低いほど水滴同士の間隔が広く、電界の印加だけで は凝集が促進しにくいため、帯電水滴を注入する効果は大き いことがわかる.

レーザが透過し始めるのは水濃度が約 0.12%以下になって からであるが、レーザが透過し始めてからの解乳化は透過す る前に比べて水の濃度が低くなっているため、遅くなる傾向 にあった. そのような場合において、帯電水滴を注入する方 が電界の印加のみによる解乳化に比べ、解乳化度の上昇率は 高い. このことから帯電水滴の注入による静電凝集作用の促 進は効果的であることがわかった.また、図9に解乳化の時 間に対する残留している水の量の変化を示す. 最終的にレー ザ光の透過率が 100%になり、エマルション中の水濃度が 0. 04%以下までになったことがわかる. これは分極効果による 解乳化で残留する水の量(0.1%程度)より少ない.以上述べ た解乳化の結果は図 10, 図 11 に示す解乳化時のリアクター 内のエマルションの様子からもわかる. エマルションの初期 状態は白濁しているが、解乳化が進むにつれて図4の場合と 同じ位置に貼り付けた文字シート(±13kV)が徐々に現れて くるのがわかる.帯電水滴の注入により分離が加速されてい る様子がわかる. さらに水の初期濃度が高いエマルションの 方が、分離されやすい.

解乳化によるエマルション中の水濃度の時間変化 図 9

Fig.9 Time dependence of remaining water concentration in the emulsion. (Initial state: 0.5 % W/O emulsion or 1 % W/O emulsion, positive electrode: +13 kV, negative electrode: -13 kV)

4. まとめ

静電微粒化を行うノズル電極系を用いた液/液系操作装置

(a) without atomization

(b) with atomization 図10 0.5% W/O エマルションの解乳化過程

Fig.10 Resolution process of W/O emulsion (Initial state: 0.5 % W/O emulsion, positive electrode: +13 kV, negative electrode: -13 kV)

(a) without atomization

(b) with atomization

- 図11 1%W/Oエマルションの解乳化過程
- Fig.11 Resolution process of W/O emulsion (Initial state: 1 % W/O emulsion, positive electrode: +13 kV, negative electrode: -13 kV)

を試作し、その第2段階として正・負の両極性に荷電した液 滴の注入による静電凝集を利用したエマルションの解乳化 特性について調べた.実験の結果,以下の知見が得られた.

- (1) 装置壁面に対向して設置されたノズル電極にそれぞ れ正極性,負極性の直流高電圧を印加するとエマルシ ョン中に残留する水滴は、リアクター中央へ移動し、 衝突することで凝集し、重力沈降している様子が確認 できた。
- (2) 作製した W/O エマルションに対して直流電界を用いた静電微粒化によって正・負に荷電した水滴を注入すると、電界の印加のみによる静電凝集に比べて解乳化が大きく促進された.
- (3) レーザ光の透過率を測定することによって解乳化の 定量的な評価を行った結果,作製した水濃度が 0.5~ 1%の W/O エマルションおいて,分離操作後の水濃度 は,測定限界の 0.04%以下であった.
- 参考文献
- 高橋優介,金沢誠司,野本幸治:静電気学会誌,30 (2006)
 8
- 2) 山口学,中山敏雄:静電気学会誌,20 (1996) 68
- C. A. R. Pearce : British Journal of Applied Physics, 5 (1954) 136
- S. E. Sadek and C. D. Hendricks : Ind. Eng. Chem., Fundam., 13 (1974) 139

- K. Fujinawa, M. Morishita, M. Hozawa, N. Imaishi, and H. Ino: J. Chem. Eng. Japan., 17 (1984) 832
- T. Hano, T. Ohtake, and K. Takagi : J. Chem. Eng. Japan., 21 (1988) 345
- 7) S. E. Taylor : Colloids and Surfaces, 29 (1988) 29
- 余仲賢, 早川功, 藤尾雄策:日本食品工業学会誌, 41 (1994)
 657
- O. Urdahl, T. J. Williams, A. G. Bailey, and M. T. Thew : Trans. IChemE., 74 (1996) 158
- 10) C.-M.Lee, G.W. Sams, and J.P. Wagner : Journal of Electrostatics, **53** (2001) 1
- 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)
- 12) J. S. Eow and M. Ghadiri : Chemical Engineering Journal, 85 (2002) 357
- P. J. Bailes and P. K. Kuipas : Chemical Engineering Science, 56 (2001) 6279
- 14) L. J. Stack, P. A. Carney, H. B. Malone, and T. K. Wessels : Ultrasonics Sonochemistry, **12** (2005) 153
- 15) 静電気学会編,静電気ハンドブック, p.591, オーム社 (1981)
- 16) 静電気学会編, 静電気ハンドブック, p.278, オーム社 (1981)
- 17) 金沢誠司,大久保利一,野本幸治,足立宜良:静電気学 会誌,16 (1992) 323
- 18) 江田昌之,青木将一,高良和幸,末田穣:三菱重工技報,
 41 (2004) 246