

高分子水溶液の静電微粒化特性*¹山口 学*², 近野義人*³, 片山 俊*⁴CHARACTERISTICS OF ELECTROSTATIC
DISPERSION OF AQUEOUS POLYMERIC SOLUTIONS

Manabu YAMAGUCHI, Yoshito CHIKANO and Takashi KATAYAMA

Characteristics of electrostatic monodispersion were investigated experimentally for aqueous carboxymethyl cellulose and aqueous polyacrylate solutions in the air. The solutions behaved non-Newtonian pseudo-plastic liquid. The electric field was formed a metal nozzle applying positive DC voltage and an grounded copper plate. Mono-dispersed droplets of the liquids were formed in the range of the flow rate of dispersed phase prior to formation of a liquid jet. It was shown that the size of monodispersed droplets depended significantly on applied voltage and intrinsic properties of the polymeric solutions. Empirical correlations for charged uniformly-sized droplets produced in the electric field were proposed for each solution used.

Key Words : Aqueous Polymeric Solution Electrostatic Atomization, Non-Newtonian Liquid, Uniformly Sized Droplet

緒 言

液体の微粒化操作は噴霧乾燥, 製菓, 塗装, 液体燃料の燃焼, 原子炉緊急冷却等多くの分野で利用されている。最近では, 高粘性液体や COM (Coal Oil Mixture), CWM (Coal Water Mixture) 燃料をはじめとする非ニュートン液体の効果的な均一微粒化操作の確立が要望されている。微

粒化の目的は分散液の体積基準比表面積の増加と均一粒径の液滴を得ることである。

非ニュートン液体の微粒化特性は溶液の種類に加えて微粒化方法により異なる。しかしながら研究の多くは単一ノズルから生成される液柱の安定性や液柱からの液滴生成に関するものである^{(1)~(6)}。微粒化特性としては振動ノズル⁽¹⁰⁾, 圧力噴霧⁽⁸⁾⁽¹²⁾あるいは回転円盤⁽⁷⁾からの液滴生成がある。このように液体の微粒化方法は, 圧力, 回転, 気液二流体, 振動, 電気エネルギー等液体に供給されるエネルギー形態によって分類されるが, いずれの方法にしても, 供給した

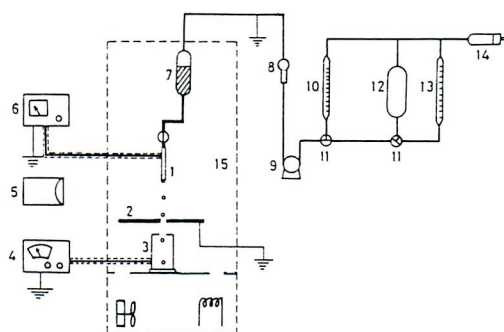
* 1 1995年5月31日原稿受付
* 2 大阪大学基礎工学部化学工学科
* 3 三洋電機株式会社
* 4 大阪大学名誉教授
〒560 豊中市待兼山町1-1
TEL 06-850-6267 FAX 06-850-6265

エネルギーによって生じる液柱や液体膜の不安定運動を液体の分裂に利用するものである。

静電微粒化法は均一な微粒滴を得るのにすぐれた方法として実用化されている分野もあるが、非ニュートン液体を対象とした研究例は少なく、その微粒化特性も明かでない。本研究は非ニュートン液体の静電微粒化の基礎研究としてポリアクリル酸ナトリウムをはじめとする平均分子量7500~650万の水溶性高分子液を対象に、微粒化滴径におよぼす印加電圧、供給液流量、液体の物性の影響およびそれらの微粒化特性を実験的に調べたものである。

1. 実験装置および実験方法

実験に使用した装置の概略を Fig. 1 に示す。その主要部は金属ノズル①と接地した円形銅平板②で、ノズルを直流高電圧発生装置⑥ (Spellman ~15kV) の正極に接続し、銅平板に対して垂直に設置している。金属ノズル ($D_i=0.5$ mm, $D_n=0.804$ mm) の先端はノズル軸に対して垂直になるように顕微鏡を見ながら仕上げた。接地銅平板は直径140 mmで、その中央に直径10 mmの孔があけてあり、生成液滴はその孔を通過して系外に排出される。ノズルと接地銅平板間の距離はノズルを垂直に移動して任意の位置に変えられる。ノズルへの分散相の供給は分散相に不溶性な電気絶縁性液体⑫(シリコーン油: Shin-etsu KF 96)を用いて微量定流量ポンプ⑨ (Gilson minipuls 2) で分散相液を押し出す方式で行った。これは分散相の電気伝導度が大きいので、ノズルに高電圧を印加するので液供給系が高電位



1 : Nozzle, 2 : Copper plate, 3 : Faraday cage, 4 : Electrometer, 5 : Stroboscope, 6 : High voltage generator, 7 : Dispersed phase reservoir, 8 : Air damper, 9 : Peristaltic pump, 10 : Burette, 11 : 3-way cock, 12 : Silicone oil reservoir, 13 : Burette, 14 : Silica gel, 15 : Constant temperature box

Fig.1 Experimental apparatus

になるのを防ぐためである。また、ポンプの脈動が微粒化におよぼす影響を防ぐために流路の途中に脈動緩衝器⑧(空気ダンパー)を設けた。分散相流量は以下の方法で決定した。分散相流量が低流量の場合はビューレット⑩ (0.5 ml) 内の、あるいは高流量の場合はビューレット⑬ (5 ml) 内の所定の液量を消費する時間より決定した。微粒化滴の生成頻度はストロボスコープ⑤ (Sugawara PS-240)の発光周期との同期を調べ、同期した場合は発光周波数を液滴生成周波数とした。このような場合は均一粒径の液滴生成領域に対応し、その液滴径は分散相流量とストロボ発光周波数より球相当径換算で算出した。単位質量当たりの電荷量 (比電荷) は以下のようにして求めた。接地電極板の中央孔の直下にファラデー・ケージ③ (Takeda Riken TR-8031) を置

き、中央孔を通過した液滴をケージに捕集した。液滴の電荷量はケージに接続したエレクトロメータ④ (Takeda Riken TR-8651) により電流量として求め、それを質量で除し、比電荷として求めた。実験は装置全体を 25 ± 1 °Cに温調した空気恒温室内⑮で行った。

実験に使用した試料溶液の物性値は以下の方法で求めた。溶液密度は浮子式密度計で、表面張力は滴重法で、溶液の電気伝導度は伝導度計 (M & S Instruments Inc. CD 35 MII) で測定した。溶液粘度はE型回転粘度計 (ELD, EMD : Tokyo Keiki) により求めた。せん断速度とそれに対応するせん断応力を求め、次式の Ostwald-de Waele Model に従い、擬塑性粘度 (η_{d^*}) と擬塑性指数 (n) を求めた。

$$\tau = \eta_{d^*} \left| \frac{du}{dr} \right|^{n-1} \frac{du}{dr} \quad (1)$$

それらの結果を Table 1 に示す。

2. 実験結果と考察

2. 1 静電微粒化特性

本実験で試みた高分子水溶液の多くは、ある印加電圧までは単一滴生成が可能であったが、ある印加電圧以上では滴生成は困難かあるいは均一粒径の微粒化滴生成領域は得られなかった。その主たる原因はノズル先端の懸垂滴が印加電圧の昇圧と共に細い液糸となり液滴を形成しないことである。それは液糸に作用する電気せん断力より粘性力が勝っているためで、高分子水溶液の静電微粒化特性の一つであると思われる。そこで本実験装置で微粒化が可能であった Sodium Carboxymethyl Cellulose 水溶液 (平均分子量=10万~11万, 以後, CMC 水溶液と称す) と Sodium Polyacrylate 水溶液 (平均分子量=25万~70万, 以後, PA 水溶液と称す) について、それらの物性と操

Table 1 Physical properties of liquids used at 25°C

liquid	ρ_d [kg/m ³]	σ [mN/m]	κ_d [S/m]	η_{d^*} [mPa · s ⁿ]	n
0.5 wt% aq. CMC sol.	1002	68.2	0.0837	0.0217	0.947
1.0 wt% aq. CMC sol.	1004	69.8	0.164	0.0823	0.898
1.2 wt% aq. CMC sol.	1005	69.5	0.196	0.144	0.862
1.3 wt% aq. CMC sol.	1005	70.3	0.210	0.181	0.855
1.4 wt% aq. CMC sol.	1006	70.8	0.213	0.212	0.848
1.5 wt% aq. CMC sol.	1006	72.6	0.207	0.303	0.821
1.0 wt% aq. PA sol.	1001	69.2	0.0487	0.0257	0.835
1.5 wt% aq. PA sol.	1001	68.2	0.0704	0.0351	0.829
2.0 wt% aq. PA sol.	1003	67.9	0.0911	0.0424	0.830
3.0 wt% aq. PA sol.	1003	68.1	0.138	0.0564	0.832
4.0 wt% aq. PA sol.	1004	69.6	0.180	0.0701	0.834

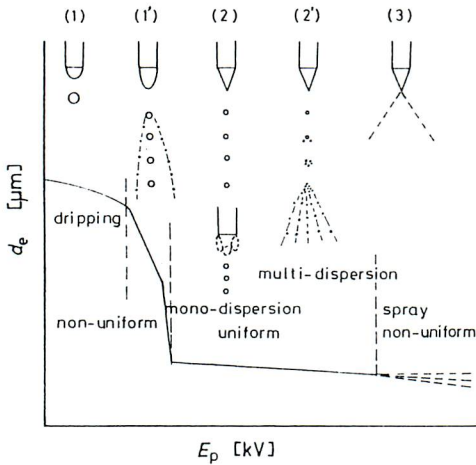


Fig.2 Schematic diagram of electrostatic liquid dispersion

作条件が微粒化特性および生成液滴径におよぼす効果を調べた。直流電圧を印加したノズル先端の液体メニスカスから生成される液滴径 (d_e) と印加電圧 (E_p) との関係を懸垂滴形状も含めて模式的に Fig. 2 に示した。実験は液柱が形成されない分散相流量範囲で行った。電圧を印加しない状態では大きな液滴が生成された。電圧を印加し、電圧の昇圧と共に液滴径は減少した。滴下している液滴の列にストロボ発光を照射し、発光周期と液滴生成周期が同期すると、液滴列の静止像が得られた(領域(1))。さらに E_p を昇圧すると、ある電圧で液滴生成の頻度が急激に増加し、液滴径は急激に減少し、微粒滴が得られた。この領域の微粒滴径は不均一でストロボとの同期は得られなかった(領域(1'))。この現象はニュートン液体では見られないもので⁽¹³⁾、その理由はよくわからないが、以下のことが原因ではないかと考えられる。領域(1)では、懸垂滴に作用する重力、電気力、表面張力の釣り合いにより液滴が生成されるのに対して、

領域(1')では電気力の増加が表面張力を上回り、懸垂滴を引き伸ばそうとして液糸生成が始まる。しかし液糸を持続するほど粘性力は大きくなく、液糸が分裂して、主滴とそれに続く余滴が生成される。この液糸の分裂は不規則であり、不均一な液滴が生成されるものと思われる(不均一微粒滴生成領域(1'))。さらに E_p を昇圧すると領域(1')とは異なる微粒滴生成の領域がえられた。この領域では、領域(1)と同様、ストロボ発光周波数 (f_s) と液滴生成周波数

(f_d) が同期して微粒滴列の静止像が得られた。この液滴はノズルと同軸上に滴列を形成する均一粒径であった(均一微粒滴生成領域(2))。ノズル先端の液体メニスカスをマイクروسコープを用いて観察すると、図に示すように円錐体形状の場合と、3次の振動モードで運動している半楕円体形状の場合であった。領域(2)の E_p の上限値を越えた印加電圧では生成された微粒滴が落下する過程で、複数滴に分裂する領域(2')が観察された。この複数滴はストロボ発光と同期して観察でき、その粒径を実測するとほぼ均一粒径であった。この複数均一微粒滴生成領域(2')もニュートン液体では見られないもので⁽¹³⁾、次の不均一微粒滴生成領域(3)の遷移過程であると思われる。領域(3)では円錐体形状の懸垂滴はノズルを中心軸として回転運動をしながら、その先端から放射状に微粒滴を生成した。ストロボ発光との同期はえられなかった。

2. 2 生成液滴径

不均一および均一微粒滴生成領域を f_s と f_d との同期により判定したが、確認のために各領域(1'), (2), (2')の生成微粒滴を捕

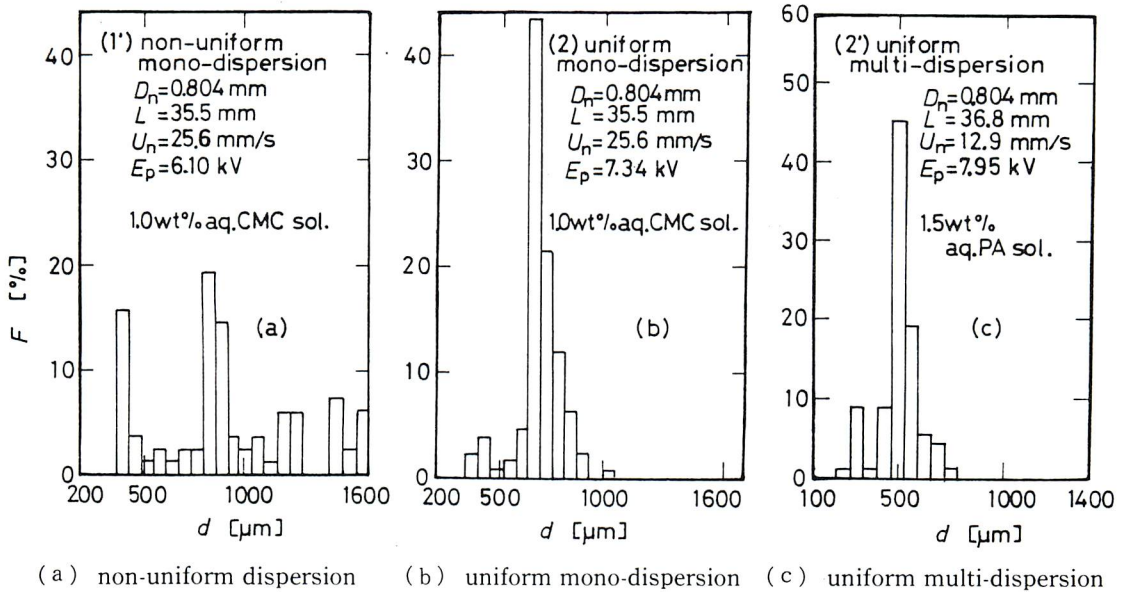


Fig.3 Size distribution of polymeric solution droplets

集して滴径を実測し、滴径と印加電圧の対応関係を調べた。シリコンオイルを薄相状にいたシャーレを接地銅平板中央孔の直下に置き、孔を通過した微粒滴がシャーレ中で累積しないようにシャーレを適当に移動させて、微粒滴を捕集した。顕微鏡を用いてそれらを写真撮影し、100滴程度について滴径を計測した。その結果の1例をFig. 3に示した。図中(a), (b)は1.0 wt% CMC水溶液の生成滴径(d)と滴個数百分率(F)の結果で、 $E_p=6.10\text{kV}$ の場合は領域(1')に対応するもので、滴径分布が広がっているのに対して、 $E_p=7.34\text{kV}$ の場合は $d=660\mu\text{m}$ 付近に集中しており、ほぼ均一滴径と見なせる。このときの f_s は87 Hzであり、分散相流量(Q_n)と f_s より計算される滴径($d_e=(6Q_n/\pi f_s)^{1/3}$)は $d_e=658\mu\text{m}$ で両者の一致は良好であった。この結果より、

f_d と f_s が同期する領域を均一微粒化生成の領域(2)とし、以後の d_e は f_s と Q_n を用いて決定した。なお、CMC水溶液では領域(2')は観察されなかった。一方、PA水溶液では領域(1'), (2)に加えて領域(2')が観察された。Fig. 3(c)は1.5 wt% PA水溶液の領域(2')の d と F の結果である。 F はほぼ $d=500\mu\text{m}$ に集中しているのがわかる。この現象は帯電液滴が降下している過程で分裂するものである。原因はよくわからないが、液滴の表面電荷が過剰に帯電して表面が不安定になり安定なエネルギー状態の粒径に分裂するものと思われる。分裂する前の液滴径や分裂個数も不明であるが得られる粒径の均一性は良好であった。

2. 3 均一微粒滴生成におよぼす操作因子の影響

上述したように均一微粒滴生成領域(2)の

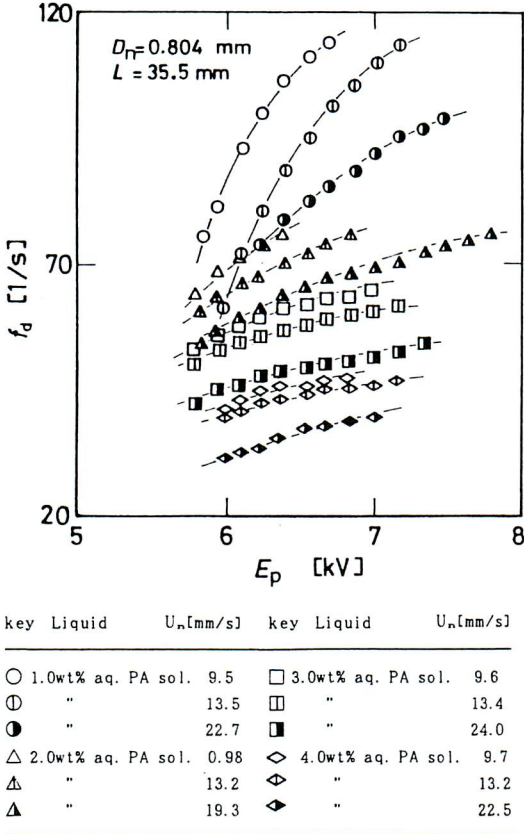


Fig. 4 Relation between frequency of droplet formation for aq. PA solution and applied voltage

液滴径は $f_s^{-1/3}$ に比例するので、以後、 f_s を f_d で表し、 f_d 特性について考察する。結果の1例としてPA水溶液の f_d と E_p の関係を溶液濃度と分散相供給流速 (U_n) をパラメータにして Fig. 4 に示した。いずれの場合も E_p の増加と共に f_d は増加しており、これは d_e が減少していることを意味している。PA濃度の増加と共に、また、 U_n の増加と共に f_d は減少している。前者は溶液粘度の増加となり、後者は懸垂滴に流入する溶液量の増加となり、両因子ともに生成液滴径の増加に寄与する。溶液の相違による f_d 特性を調べたのが Fig. 5 である。図中の結果

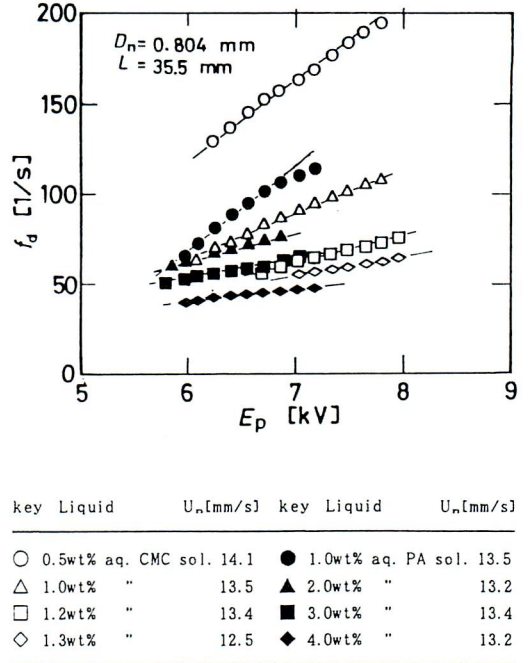


Fig. 5 Relation between frequency of droplet formation for aq. CMC and aq. PA solutions and applied voltage

は U_n がほぼ一定であるから、 f_d におよぼす各溶液の物性の影響が映されたものである。各溶液についてみると濃度の増加と共に f_d が減少しているのは粘性効果である。溶液の相違についてみると1.0 wt% CMC水溶液 (Δ) と4.0 wt% PA水溶液 (\blacklozenge) で n , η_{d^*} はほぼ同程度である。しかるに f_d で大きな差異がみられる。この原因については現在のところ明かでないが、後述するように、例えば Barus 効果⁽¹²⁾ のような高分子溶液特有の性質によるものではないかと思われる。

2. 4 懸垂滴近傍の電場強度

懸垂滴近傍の電場強度の定義は静電微粒化機構を考察する際に重要である。ノズル先端で成長しつつある液滴の周りの電場は液滴の成長(電荷蓄積)と離脱(電荷放出)

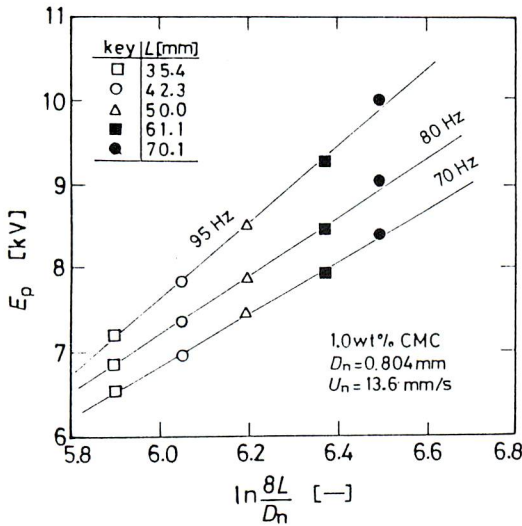


Fig. 6 Relation between applied voltage and electrode gap for uniform mono-dispersion of 1.0 wt% aq. CMC solution droplets

を伴っているため周期的に変動している。そこで液滴生成直前の懸垂滴の代表的形状を、その先端部での曲率半径が $D_n/2$ である回転双曲面で近似し、さらに良導体（ノズル電位と等しい）であると仮定すると、懸垂滴表面の平均電場強度 (E_0) は次式で与えられる⁽¹¹⁾。

$$E_0 = \frac{4 E_p}{\{ D_n \ln(8 L / D_n) \}} \quad (2)$$

Figure 6 は 1.0 wt% CMC 水溶液について、 $U_n = 13.6 \text{ mm/s}$ で同一の微粒化状態 ($f_d = \text{const.}$) を得るための E_p とノズルと接地銅平板間距離 (L) の関係を調べたものである。結果より E_p と $\ln(8 L / D_n)$ は良好な比例関係にあり、Eq.(2) が満足されている。この直線の傾きは E_0 に関係するもので、微粒化状態が一定の時、懸垂滴表面近傍の平

均的電場強度が Eq.(2) の E_p と $\ln L$ の関係で示されることがわかる。Figs. 4, 5 からわかるように、液物性や分散相流速が異なると、同一の微粒化状態 (f_d) を得るのに必要な E_p 、即ち、 E_0 は異なる。これは分散相流速や液物性がノズル先端に懸垂滴の形状に影響をおよぼすためである。

2. 6 液滴の比電荷

液滴の大きさとその帯電荷量との関係は微粒化機構を知る情報として重要である。孤立帯電液滴が変形運動の結果、分裂する液滴の両者の関係を導出した Rayleigh の理論⁽⁹⁾と、孤立帯電液滴がその表面電荷エネルギーのために N 個の液滴に分裂するエネルギー最小理論より両者の関係を導出した Vonnegut らの理論⁽¹⁴⁾がある。結果は示していないが、液滴の比電荷を調べてみると両液の結果は異なった傾向を示した。CMC 水溶液の比電荷は液滴径の小さい領域では Rayleigh と Vonnegut の理論値の間に存在したが、滴径の増加（領域(1')）と共に比電荷は両理論値より大きく下方にずれた。一方、PA 水溶液の比電荷は CMC 水溶液とは逆に滴径の減少（領域(2')）と共に下方に大きくずれる傾向を示した。これらは液滴の分裂や余滴生成のさいの放電に起因しているのかも知れない。

2. 5 均一微粒滴生成領域の滴径相関

一般に静電微粒化は電圧印加のノズルに懸垂した流動性電極（液滴）の電荷蓄積とその放出の電気現象と液滴表面形成の流動現象が複雑に、かつ、相互に作用する現象である。それゆえ生成液滴径におよぼす操作因子、液物性の効果も含めた理論解析は困難である。そこで微粒化滴径に影響する

諸因子について次元解析を行い、それらの依存性について検討した。

$$d_e = \text{func.} (E_0, U_n, D_n, \rho_d, \eta_d^*, \sigma, \kappa_d, \varepsilon_d) \quad (3)$$

π 定理によると Eq. (3) は次の 5 つの無次元量で表される。

$$\frac{d_e}{D_n} = \text{func.} \left(\frac{\varepsilon_0 E_0^2 D_n}{\sigma}, \frac{\rho_d U_n^2 D_n}{\sigma}, \frac{\eta_d^* U_n}{\sigma}, \frac{\varepsilon_d \varepsilon_0 U_n}{\kappa_d D_n} \right) \quad (4)$$

上式右辺第 1 項は懸垂滴表面に作用する無次元静電気応力 (E_s)、第 2 項は We 数、第 3 項は Ca 数である。また、第 4 項は無次元電気緩和時間 (T_r) である。 T_r はある電位に保たれたノズルの懸垂滴が飽和帯電するに必要な時間と懸垂滴が液供給により液滴として離脱するまでの滞留時間の比である。高分子溶液の $\varepsilon_d \varepsilon_0 / \kappa_d$ は D_n / U_n に比べて十分小さく、懸垂滴は完全導体とみなされ、生成滴径におよぼす T_r の影響は小さく無視できた。 Ca 数は We/Re で表すこともできる。 Re 数を擬塑性流体の Re_p で表すと次式となる。

$$Re_p = 8 \left[\frac{n}{2(3n+1)} \right]^n \frac{D_n^n U_n^{2-n} \rho_d}{\eta_d^*} \quad (5)$$

以上の結果を用いて均一微粒滴生成領域(2)の液滴径の相関式を両液について求めたが、両液を一つの相関式で表すことは出来なかった。そこでそれぞれの溶液の微粒液滴径の実測値について各無次元数の指数を非線形最小自乗法により決定し、次式の相関式をえた。

CMC 水溶液：

$$\frac{d_e}{D_n} = 4.12 E_s^{-0.20} We^{0.30} Re_p^{-0.19} \quad (6)$$

PA水溶液：

$$\frac{d_e}{D_n} = 7.00 E_s^{-0.20} We^{0.35} Re_p^{-0.24} \quad (7)$$

両液の相関結果を Fig. 7 に示す。Equations (6), (7) からわかるように液滴径におよぼす操作因子のべき数は PA 水溶液の方が幾分大きいですが、両者はほぼ同様な微粒化特性であることが推察される。しかしながら、両者の定数部分では、PA 水溶液の方が CMC 水溶液より約 1.7 倍程度大きい。これは操作因子や見かけの物性値とは関係のない高分

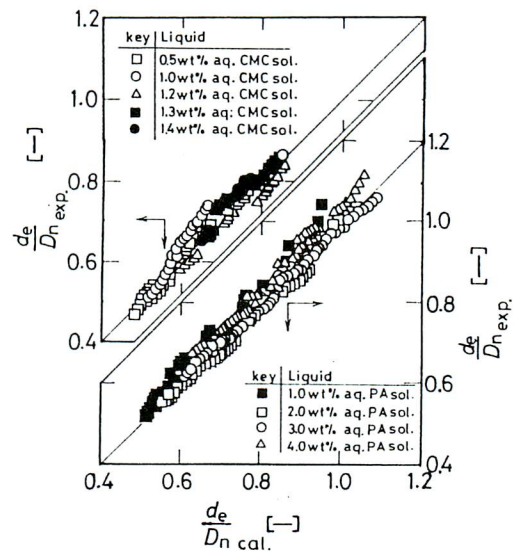


Fig.7 Comparison of the experimental sizes of polymeric solution droplets with those predicted by empirical eqs. (6) and (7)

子特有の性質関係するものと思われる。マイクロスコープを用いて液滴生成を観察すると、PA水溶液ではノズル先端のメニスカス形状がノズル出口で少し膨らむ現象が観察された。これは粘弾性の特徴であるBarus効果⁽¹²⁾と仮定すると、法線応力によりメニスカスが軸方向に収縮力を受け、それによりメニスカス形状が膨らみ、生成される液滴径が大きくなることも考えられる。このように高分子溶液の微粒化操作にはBarus効果をはじめとする高分子鎖長やからみ等の高分子特有の性質を考慮した詳細な検討が必要である。

3. 結 言

高分子溶液の静電微粒化は一般には困難で、液糸を生成する溶液は特に困難であった。均一微粒滴生成領域が存在する溶液についてその微粒化特性を実験的に調べ、Fig. 2に示す微粒化様式を得た。静電微粒化が可能な溶液の均一微粒滴生成におよぼす操作因子の効果は類似であったが (Eqs.(6), (7)), 均一微粒滴径の相関は操作因子だけで統一的に論じることは困難であった。

使用記号

D_i	nozzle inner diameter	[m]
D_n	nozzle outer diameter	[m]
d	droplet diameter	[m]
d_e	equivalent spherical diameter of droplet	[m]
d_e/D_n	dimensionless droplet diameter	[-]

E_p	applied voltage	[V]
E_s	dimensionless electrostatic stress, $\epsilon_0 E_0^2 D_n / \sigma$	[-]
E_0	electric field strength defined in Eq.(2)	[V/m]
F	percent of droplet number to total droplet number	[-]
f_d	frequency of monodispersed droplet formation	[Hz]
f_s	frequency of stroboscope flash	[Hz]
L	electrode gap	[m]
n	Rheological index	[-]
Q_n	volumetric flow rate of dispersed phase	[m ³ /s]
Re_p	Reynolds number defined in Eq.(5)	[-]
U_n	linear velocity of dispersed phase through nozzle	[m/s]
v	droplet volume	[m ³]
We	Weber number, $\rho_d U_n^2 D_n / \sigma$	[-]
ϵ_d	dielectric constant of liquid	[-]
ϵ_0	permittivity of vacuum	[F/m]
η_d^*	Rheological viscosity of liquid	[Pa·s]
κ_d	electrical conductivity of liquid	[S/m]
ρ_d	density of liquid	[kg/m ³]
σ	surface tension	[N/m]
τ	shear stress	[Pa]

文 献

- (1) Goldin, M., et al., J. Fluid Mech., 38, (1969), 689.
- (2) Goldin, M., et al., Chem. Eng. J., 4, (1972), 8.
- (3) 河瀬, 第6回液体の微粒化に関する講演会講演論文, (1977), 13.
- (4) Kiatamura, Y. and Takahashi, T., Can. J. Chem. Eng., 60, (1980), 732.
- (5) Kiatamura, Y., et al., Can. J. Chem. Eng., 63, (1985), 244.
- (6) Kroesser, F.W. and Middleman, S., AIChE J, 15, (1969), 383.
- (7) 松本, 高島, 第6回液体の微粒化に関する講演会講演論文, (1976), 29.
- (8) Matta, J.H., et al., Chem. Eng. Commun., 19, (1983), 191.
- (9) Rayleigh, J.W.S., Phil. Mag., 14, (1882), 184.
- (10) 佐賀井, 他2名, Proc. 2nd ICLASS., (1982), 37.
- (11) 静電気ハンドブック, (1983), 127.
- (12) 添田, 他2名, 日本機械学会講演論文集, (1979), 30.
- (13) 山口, 他3名, 化学工学論文集, 21, (1995), 357.
- (14) Vonnegut, B. and Neubauer, R.L.: J. Colloid Sci., 7, (1952), 616.