2 粒子間に形成される液架橋現象 — 液中に溶解性不純物を含む現実的な系 —[†]

遠藤 禎行・向阪 保雄・西江 恭延

大阪府立大学工学部 化学工学科^{††}

等径 2 球間に形成される液架橋の形成機構を架橋液中に含まれる不純物の影響を考慮に入れて理論解析するとともに実験的にも検討を行った。液体中に溶解性物質が含まれると液表面の蒸気圧が低下することを考慮に入れた修正 Kelvin の式を適用して液架橋形成機構と架橋の大きさについて検討した結果、溶解性物質を含む液架橋は純粋な水の架橋よりも容易に形成されること、および、その形状は雰囲気湿度や溶質の濃度の関数として表されることがわかった。実験では、2 枚のガラス製凸レンズ間に Na_2SO_4 、 CaCl_2 および NaCl の水溶液の架橋を形成させ、これを恒温恒湿器内の一定の温度・湿度下で、架橋形状を実体顕微鏡によって観察した。この結果、架橋形状に及ぼす湿度や溶質の濃度の影響は理論解析によって説明づけることができた。

以上の結果から、通常の粉体の湿式処理操作において存在する溶解性不純物が、粒子乾燥後に形成される液架橋形状に大きな影響を及ぼすことを指摘した。

緒 言

液架橋付着現象に関する従来の研究は、理論・実験ともに架橋液中に存在する溶解性不純物に全く注目が払われていなかった。前報¹⁾で、不純物を含まない理想的な系に対し、Kelvin の式を用いて液架橋形状を湿度などの関数として理論的に求めたところ、液架橋の大きさは最狭部の半径でおよそ 0.15~100nm であることが明らかとなった。しかし、実際には、これより大きい架橋が形成されることは多くの研究者によって観察されている。ところで、粉体を扱う湿式工業プロセスで実際に用いられる水は水道水程度の純度のものが多く、沝過・脱水によってできた湿潤粉体は、いくら純度の高い純水あるいは超純水で洗浄したとしても、微量な溶解性不純物は除ききれない場合が多い。したがって、実際の液架橋現象を考えるとときには、このような不純物の影響を無視することはできないのではないかとの立場から本研究を行った。

本研究では不純物を含む液からなる液架橋現象を明らかにするために、等径 2 球間に形成される濃度既知の溶質を含む液架橋の形成機構について理論的に解析するとともに、液架橋形成に及ぼす溶解性物質の影響を実験的に検討した。

1. 理 論

架橋液中に、溶解性物質を含む場合においても、液架橋表面の蒸気圧を補正すれば、Kelvin の式が成立し、それは次のように表される²⁾。

$$\frac{P_d}{P_{s0}} = \frac{1}{1 + i n_s / n_w} \exp\left(-\frac{M_w \sigma'}{RT \rho_L} \cdot \frac{ds}{dv}\right) \quad (1)$$

ここで、 P_d は液架橋表面の蒸気圧、 P_{s0} は溶媒の平面上の飽和蒸気圧、 n は後述のモル数で、添字 w は溶媒、 s は溶質を示す。また i は van't Hoff 因子であり、溶質の種類や濃度によって異なるが、 NaCl 、 H_2SO_4 などでは約 2 である。そして、 M_w は溶媒の分子量、 σ' は溶液の表面張力、 ρ_L は溶液の密度、 R は気体定数、 T は絶対温度、 s は気液界面の面積、 v は液架橋の体積である。以下では溶媒として水を考える。したがって、 P_d/P_{s0} は雰囲気湿度に等しい。

等径 2 球間に形成される液架橋について、液と粒子の接触角を 0° とし、また、形成される液架橋形状は Laplace の式に従う回転体とすれば、Eq.(1) の ds/dv は前報で述べたように次式で与えられる¹⁾。

$$r_0 \frac{ds}{dv} = \frac{1.5}{R_2} \quad (2)$$

ただし、 r_0 は粒子半径、 R_2 は液架橋最狭部の無次元半径である。したがって、湿度 P_d/P_{s0} 、架橋液中の溶解性物質と水のモル比 n_s/n_w などが既知であれば、架橋形状 (R_2 、さらに H が既知であれば R_1 、前報¹⁾ Fig. 1 参

[†] 1992年2月19日受理；第24回粉体に関する討論会（姫路，1991年10月）にて発表

^{††} 〒593 堺市学園町1-1

照)が決まる。

ここで、水のモル数 n_w は液架橋の大きさに関係するので、この関係を以下のように求める。

まず、架橋液中の溶質のモル数 n_s を、1個の粒子体積で割り算した溶質のモル数 N_s を定義することによって、次式が得られる。

$$n_s = (4/3) \pi r_0^3 N_s \quad (3)$$

一方、架橋液中の水のモル数 n_w は、架橋液中の水の体積を v_w 、水の密度を ρ_w とすれば次式で与えられる。

$$n_w = (\rho_w / M_w) v_w \quad (4)$$

ここで、溶質の溶解時の体積変化(水和による電縮効果)を無視小とすれば、 n_w は次式で表すことができる。

$$n_w = (\rho_w / M_w) (v - n_s M_s / \rho_s) \quad (5)$$

$$= (\rho_w / M_w) (v - 4 \pi r_0^3 M_s N_s / 3 \rho_s) \quad (6)$$

ここで、 v は液架橋の体積、 M_s は溶質の分子量、 ρ_s は溶質の密度である。また、溶解性物質の濃度が非常に薄い場合は、上式の第2項が無視できるので、架橋液中の水のモル数 n_w は次式となる。

$$n_w = (\rho_w / M_w) v \quad (7)$$

ただし、Eqs.(5)~(7)の架橋体積 v は、Fig. 1に示すように与えられる。この図で各記号(数値計算値)は接触角を 0° と仮定してLaplaceの式に基づいて求めた実際の架橋体積¹⁾で、実線は架橋形状を接触角 0° の円弧からなるもの($R_1 = \text{const.}$ 、前報¹⁾のFig. 2参照)と考えた体積、つまり次の解析解を示している。

$$v = 2 \pi r_0^3 R_1^2 \left[1 + H/2 - \sin^{-1} \left\{ 1 + H/2 / (1 + R_1) \right\} \right. \\ \left. \times \sqrt{(1 + R_1)^2 - (1 + H/2)^2} - H^2 (H + 6) / (24 R_1^2) \right] \quad (8)$$

$$R_2 = \sqrt{(1 + R_1)^2 - (1 + H/2)^2} - R_1 \quad (9)$$

この図から架橋最狭部の半径 R_2 が $R_2 \geq H/2$ のときは、Eqs.(8)および(9)の解析解が数値解にはほぼ一致し、架橋体積をEqs.(8)および(9)で求めることができる。さらに粒子間距離 $H=0$ のときは2つの解は一致し、架橋体積は次式で与えられる。

$$v = (\pi/2) r_0^3 R_2^4 \quad (10)$$

以上のようにして求まる架橋体積 v をEq.(6)あるいはEq.(7)に代入すれば n_w が得られる。ここで、Eq.(6)が成立するとし、架橋体積としてEq.(10)を採用すると、Eq.(1)は次のようになる。

$$P_d / P_{s0} = (1 - r) P_{\text{Kel}} \quad (11)$$

ただし、

$$r = \frac{i M_w}{\rho_w} / \left(\frac{3 R_2^4}{8 N_s} - \frac{M_s}{\rho_s} + \frac{i M_w}{\rho_w} \right) \quad (12)$$

$$P_{\text{Kel}} = \exp \left(- \frac{M_w \sigma'}{R T \rho_L'} \cdot \frac{1.5}{r_0 R_2} \right) \quad (13)$$

である。Eq.(12)は、溶質の濃度が薄くEq.(7)が成立す

Fig. 1 Volume of liquid bridge between two spheres

る場合は $M_s / \rho_s = 0$ とすればよい。なお、Eq.(11)の $(1 - r)$ は溶解性物質を含むことによる液架橋表面での蒸気圧の低下を表し、 P_{Kel} は不純物を含まない水の Kelvin 効果を表している。

一例として、 CaCl_2 水溶液からなる液架橋についてこの2つの効果をFig. 2に示す。Fig. 2(b)が前報¹⁾で述べた Kelvin 効果である。また、Fig. 2(a)の溶解性物質の影響については、その含有量の増加に伴って液架橋(R_2)が大きくなる。さらに Kelvin 効果だけでは液架橋が形成されない低湿度の雰囲気であっても、溶解性物質の影響によって液架橋ができることがわかる。

次に、Figs. 3(a)~(c)は、Fig. 2の2つの効果を合わせたEq.(11)の関係を、同じく CaCl_2 水溶液からなる液架橋について各粒径($r_0 = 1, 0.1$ および $0.01 \mu\text{m}$)ごとに示したものである。この図から各粒径に対し、雰囲気の湿度 P_d / P_{s0} と架橋液中の CaCl_2 量(単位粒子体積当たりのモル数 N_s)が定まると、液架橋の大きさ(R_2)が決まることになる。

なお、湿度低下に伴い、溶質の濃度が飽和溶解度(CaCl_2 では 25°C で $45.3 \text{ wt}\%$)以上になれば、結晶が析出するが、Figs. 3(a)~(c)の湿度31%以下の破線はこの

Fig. 2 Influence of Kelvin effect and solute concentration on liquid bridge size (R_2)

ことを示している。この湿度以上であれば、Eq. (11) を満足する形状の液架橋になるように、雰囲気中の蒸気の凝縮あるいは蒸発が起きる。

また、Fig. 3(d) は、粒子半径 $r_0 = 1 \mu\text{m}$ の粒子について、架橋液中に後述の実験で用いた溶質 NaCl, Na_2SO_4 , CaCl_2 がそれぞれ含まれるときの雰囲気中の湿度 P_d/P_{s0} と液架橋の大きさ (R_2) の関係を示したもので、NaCl および Na_2SO_4 についても、結晶が析出する範囲 (図の破線) は異なるが、架橋の大きさは先に述べた CaCl_2 とほぼ同じ傾向であることがわかる。

2. 実験方法

前報¹⁾において Kelvin 効果と液架橋の関係は検討しているので、ここでは溶解性物質が含まれることのみによる影響について検討する。

曲率半径 $r_0 = 51.9 \text{ mm}$ のガラス製平凸レンズを 2 枚用意する。これらのレンズを後述の方法でよく洗浄し、前報¹⁾の Fig. 9(a) に示すように、凸面間にマイクロシリンジにて一定量の溶質を含んだ超純水を $6 \times 10^{-9} \text{ m}^3$ 注入し液架橋を形成させる。これを恒温恒湿器の種々の湿度雰囲気 (温度は 25°C) に入れ、平衡に達した (約 24 時間) 後、レンズを取り出し、レンズに接する架橋液の直径 (前報¹⁾の Fig. 9(a) の d_2 参照) を実体顕微鏡で測定した。

なお、レンズは次のように洗浄した。濃塩酸にレンズを浸漬した後、素手で触れないようにピンセットでもって超純水で流水洗浄し、水を振り切った後の付着液は HEPA フィルターを通した室温の清浄空気中で乾燥した。また、このように洗浄することによって、次に示す各溶液のレンズとの接触角は約 $2 \sim 5^\circ$ であった。

溶解性物質としては、水道水中に含まれている Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} などを想定して、NaCl, Na_2SO_4 および

Fig. 3(a) Change in liquid bridge size (R_2) with relative humidity ($r_0 = 1 \mu\text{m}$)

Fig. 3(b) Change in liquid bridge size (R_2) with relative humidity ($r_0 = 0.1 \mu\text{m}$)

Fig. 3(c) Change in liquid bridge size (R_2) with relative humidity ($r_0 = 0.01 \mu\text{m}$)

Fig. 3(d) Change in liquid bridge size (R_2) with relative humidity ($r_0 = 1 \mu\text{m}$, NaCl, Na_2SO_4 , CaCl_2)

Fig. 4 Photograph of liquid bridges between two convex glass lenses ((a); $N_s \approx 1 \times 10^{-2}$, (b); $N_s \approx 1 \times 10^{-3}$, (c); $N_s \approx 1 \times 10^{-4}$ mol- CaCl_2/m^3 -particle, at 90 % relative humidity)

Fig. 5 Comparison of experimental result with calculation (NaCl)

Fig. 6 Comparison of experimental result with calculation (Na_2SO_4)

Fig. 7 Comparison of experimental result with calculation (CaCl_2)

CaCl_2 を用いた。なお、湿度が低下し水溶液中の溶質の濃度が飽和溶解度を越えると溶質が析出するため、析出の起きない湿度以上で実験を行った。

3. 実験結果および考察

液架橋の大きさの観察結果の一例を Fig. 4 に示す。このようにして種々の条件下で測定された結果を Figs. 5~7 に示す。いずれの結果も、Kelvin 効果による液架橋（最狭部半径 $r_2 = 0.15 \sim 100 \text{ nm}$ ）よりも大きな液架橋（湿度や溶質濃度によるが $d_2 \approx 1 \sim 5 \text{ mm}$ ，前報^{11）}の Fig. 9 (a) 参照）が溶解性物質が存在するために形成された。また架橋の大きさはいずれの溶解性物質の場合も理論計算線とほぼ一致しており，Eq. (11) で示される溶解性物質の効果を含んだ Kelvin の式で液架橋形成が説明できることがわかる。したがって，溶解性物質とその濃度がわかっているならば，ある湿度下で形成される液架橋の形状が推定できる。

以上のように不純物を含まない水の Kelvin 効果によって形成される液架橋の大きさに比べ，架橋液中に溶解

性物質を含む場合はこれによる架橋液表面の蒸気圧低下で容易に大きな液架橋が形成される。

次に，このことを実際の工業プロセスを想定して例をあげて考えてみる。仮に，沝過した後のケーキ層を十分洗浄し，水分中の不純物（ここでは CaCl_2 とする）が微量の 200 ppm 残ったとする。そして含水率が 50 vol % (wet basis) まで脱水できたとすれば，単位粒子体積当たりのモル数で CaCl_2 は $N_2 \approx 2 \text{ mol/m}^3$ 残ることになる。乾燥過程ではこれが濃縮されるだけでこの溶質含有量は変わらない。粒子の半径を $r_0 = 1 \mu\text{m}$ として，このときの液架橋の大きさを Fig. 3(a) から求めると湿度 31~90% の範囲で最狭部半径 $R_2 \approx 1.5 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^{-1}$ （したがって $r_2 \approx 0.15 \sim 0.2 \mu\text{m}$ ）となる。体積に換算すれば，1 個の粒子（球形）体積の約 1×10^{-3} に相当する液架橋が形成されることになる。さらに初めに仮定した不純物の濃度が洗浄の程度によって高ければ，より大きな液架橋となる。

このように実際の粉体の沝過・乾燥プロセスでは，水

分中に少なからず不純物を含んでおり、しかもそれが乾燥工程で濃縮されるため、いかに微量といえども溶解性不純物の効果を必ず考慮に入れなければならないといえる。また、溶質が析出した状態での実験および考察は行わなかったが、このような場合は、析出した固体微粒子が粒子同士の付着力(van der Waals 力)を弱めたり、あるいは析出した結晶によって固体架橋ができて、より強固な付着(たとえば固結)に至るなど、実際面では種々の現象が起こる可能性があり、今後の検討課題である。

結 言

架橋液中に不純物として溶解性物質を含む場合の液架橋現象を明らかにするために、溶質を含む液に対する Kelvin の式を等径 2 球間に形成される液架橋に適用し、理論的および実験的に検討した結果、次のことが明らかとなった。

1) 理論解析から液架橋形状を雰囲気湿度、架橋液の溶質濃度、粒子の大きさなどの関数として求めることができ、溶質を含む液架橋の形成過程を明らかにすることができた。

2) 液架橋形状に及ぼす湿度や溶質濃度の影響を実験的に確かめた結果、上記 1) の理論では説明できた。

3) 溶解性不純物を含む実際の液では、Kelvin 効果のみで形成される純水な水の液架橋の大きさよりもはるかに大きな液架橋が形成されるため、微量といえども溶質の影響は無視できない。

Nomenclature

d_2 = diameter of liquid circle formed on lens surface (see Fig. 9 in the paper 1) [m]
 $H = h/r_0$ [-]
 h = separation distance between two spheres [m]
 i = van't Hoff factor [-]
 M = molecular weigh [kg·mol⁻¹]

N_s = number of solute molecules divided by single particle volume [mol·m⁻³]
 n = number of molecules [mol]
 P_d = partial pressure of vapor at curved surface [Pa]
 P_{Kel} = dimensionless parameter defined as Eq. (13) [-]
 P_{s0} = saturation vapor pressure of solvent [Pa]
 R = gas constant [J·K⁻¹·mol⁻¹]
 $R_1 = r_1/r_0$ [-]
 $R_2 = r_2/r_0$ [-]
 r_0 = radius of spherical particle [m]
 r_1 = radius of concave curvature of liquid bridge (see Fig. 1 in the paper 1) [m]
 r_2 = radius of convex curvature of liquid bridge (see Fig. 1 in the paper 1) [m]
 s = vapor-liquid interface surface area of liquid bridge [m²]
 T = temperature [K]
 v = volume of liquid bridge [m³]
 γ = dimensionless parameter defined as Eq. (12) [-]
 ρ = density [kg·m⁻³]
 ρ_L = density of liquid bridge [kg·m⁻³]
 σ' = surface tension of liquid bridge [N·m⁻¹]

<Subscripts>

s = solute
 w = solvent

Literature cited

- 1) Kousaka, Y., Y. Endo and Y. Nishie: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 6, 942 (1992)
- 2) Marson, B.J.: "The Physics of Clouds, 2nd ed.", p. 24, Clarendon Press, Oxford (1971)

Liquid Bridge Formation between Two Particles

—Bridge formation by water containing soluble impurity—

Yoshiyuki Endo, Yasuo Kousaka and Yasunobu Nishie

Dept. of Chem. Eng., Univ. of Osaka Pref., Sakai 593

Key Words : Powder, Liquid Bridge, Kelvin Effect, Soluble Impurity, Humidity

The mechanism of liquid bridge formation between two identical spherical particles was theoretically and experimentally analyzed, taking the effect of liquid impurity into account. A modified Kelvin equation, in which the decrease in vapor pressure caused by soluble impurities (salts) contained in the liquid was taken into account, was applied to evaluate the formation and profiles of liquid bridges. It was found that a liquid bridge containing soluble salts could be more easily formed than one formed by pure water, and that the profiles were expressed as functions of the surrounding humidity and solute concentration. In the experiment, bridges formed by Na_2SO_4 , CaCl_2 and NaCl solution between two convex glass lenses which were left in a thermohygrostat were observed by a stereomicroscope. The effects of humidity and solute concentration on liquid bridge formation could be well explained by the theoretical analysis. It is pointed out that soluble impurities contained in usual wet-powder processing operation have a significant effect on bridge formation between particles after they are dried out.