静電微粒化に適する液体の電気的性質

緒方 純俊・篠原 久

九州大学工学部 化学機械工学科[†]

導電度範囲 $10^{-14} \sim 10^{-4}$ mho/cm の多数の液体を帯電した金属毛管から流出させ、その比電荷を測定した。その結果、極性液体の比電荷は導電度と流量の影響を受けず $q/m = \epsilon_0 V / \rho r^2$ なる実験式でまとめられた。一方、低導電度の灯油の比電荷を整理するために電気レイノルズ数の概念を導入した。

滴下液滴の比電荷の測定と霧化模様およびコロナ放電の観測から、静電微粒化に適した液体の電気的性質が次のように定められた。

導電度に対して: $10^{-10} \sim 10^{-5}$ mho/cm

緩和時間に対して: $10^{-6} \sim 10^{-3}$ sec

さらに緩和時間の小さい液体に対して、帯電によって惹起された表面張力のみかけの減少が推算され、その値が既往の文献値と比較された。

緒 言

静電微粒化に適した液体の導電度は経験的に $10^{-12} \sim 10^{-8}$ mho/cm とされている^{2,4,10,13)}。しかしその範囲は明確でなく、またその他の因子との関連において定量的に考究した報告は見当たらない。

Drozin²⁾ は液表面に生じた静電圧力を計算し、誘電率が大きい液体ほど静電圧力が大きくて微粒化しやすいことを報告した。しかし Graf³⁾ の実測によると、誘電率の小さい液体ほど静電圧力が大きい値を示すことが明らかにされ、静電圧力のみを微粒化の指標とすることの意義が失われた。

最近佐藤ら¹¹⁾ は帯電液体のみかけ表面張力の測定から微粒化の可能性に言及しており、今後の展開が注目される。

萩原⁴⁾ は金属毛管を用いた微粒化実験から種々の基礎的知見を得た。特に 10^{-4} mho/cm 以上の導電度を有する KCl 溶液の微粒化は静電法の適用範囲を拡張する観点から興味ある課題で、後述するように本研究でも若干の考察を行った。

他に豊富な実験データを提供するものとして、渡辺¹³⁾ の帯電による液滴形状の変化に着目した研究がある。

静電微粒化に関する著者らの一連の研究⁷⁻⁹⁾ においては、試料液を微粒化に適した $10^{-10} \sim 10^{-8}$ mho/cm に限定した。しかし液体の帯電と、それに伴う微粒化の能力を広範囲の導電度をもつ液体について考究することは微粒化機構解明の端緒であるばかりでなく、これまで静電

法の対象外とされてきた高導電性の塗料やエマルジョン、また誘電性液体などの静電処理についての知見を与えるものと考えられる。

本実験では導電度 $10^{-14} \sim 10^{-4}$ mho/cm の 12 種類の液体を高電圧印加した毛管から流出させ、その液滴の挙動と電荷測定から静電法に適した導電度範囲を半定量的に把握した。実験結果の整理に際しては電荷の分布が安定化するに要する時間、すなわち緩和時間（または減衰時間）および緩和時間と液体の輸送時間の比で表される電気レイノルズ数¹⁴⁾ の概念を導入した。

1. 実験装置および実験方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。電極は金属毛管ノズルと真鍮平板からなる。ノズルに正極性直流電圧が印加され、平板電極は高感度のエレクトロメータを通して接地されている。ノズルとしては前報⁷⁾ で用いたのと同じ外径が 0.41, 0.51, 0.63 および 0.69 mm のステンレス製注射針を使用した。平板電極は液滴が通過できるように 5×60 mm のスリットを持つ外径 150 mm のもので、垂直および水平方向に移動させることが可能である。

液流量はスリットのすぐ下に置かれた秤量瓶に一定時間液滴を受け止めて計量された。試料液には蒸発しにくいものを選んでいたので、計量の際の目減りは無視できる。また液滴の電荷はファラデー・ケージとエレクトロメータを用いて測定された。比電荷は単位時間あたりの電荷を流量で除して算出された。

液滴の滴下周期はストロボの閃光周期と一致させることにより測定された。また前報⁹⁾ と同様に、陰絵法によって滴下・微粒化模様を撮影した。

試料液として蒸留水、KCl 溶液および少量の ASA-3⁹⁾ を含む灯油が用いられた^{6,10)††}。Table 1 に示すように

[†] 〒812 福岡市東区箱崎

^{††} 少量の ASA-3 の添加は誘電性液体の導電度を高めるのに有効である。ASA-3 濃度 C^* と導電度 κ の関係は溶媒の種類によらず両体数グラフで直線となる。灯油の場合には次式で表される。

$\log \kappa = -7.9 + 0.89 \log C^*$, $10^{-4} < C^* < 5$ [wt%]

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Table 1 Physical properties of working fluids

Liquid	Conductivity [mho/cm]	Specific dielectric constant [—]	Surface tension [dyne/cm]	Density [g/cm ³]
Distilled water	2.4×10^{-6}	81*	73.9	0.998
KCl soln.				
no. 1	6.8×10^{-6}	81*	73.8	0.998
no. 2	4.0×10^{-5}	81*	73.8	0.998
no. 3	1.6×10^{-4}	81*	73.9	0.998
no. 4	6.6×10^{-4}	81*	73.9	0.998
Kerosene without ASA-3	2.1×10^{-14}	2.10	27.6	0.792
with ASA-3				
no. 1	2.4×10^{-13}	2.09	27.1	0.792
no. 2	1.0×10^{-12}	2.09	26.8	0.792
no. 3	1.4×10^{-11}	2.10	27.1	0.791
no. 4	2.5×10^{-10}	2.10	26.8	0.793
no. 5	1.3×10^{-9}	2.10	26.9	0.791
no. 6	1.4×10^{-8}	2.12	27.5	0.793

* literature value

ASA-3 の添加は表面張力，誘電率，密度に影響を与えないので，導電度の効果を単独に抽出するのに適している。また KCl 溶液 (1×10^{-4} mho/cm) に 0.04 wt% のポリエチレンオキシド (平均分子量 250~300万) を溶解し，その効果を追求した。

Table 1 に掲げた物性の測定法は前報⁹⁾ とまったく同じである。なお実験条件および実験範囲はすべて図中に記入されている。

2. 実験結果

2・1 極性液体

Fig. 2 に蒸留水および KCl 溶液による比電荷 q/m と印加電圧 V の関係を示す。導電度 κ は q/m に影響を及ぼさない。ここで図示を省略したが，液流量 $\dot{M}_0$ を変化させても q/m は影響を受けないことが確かめられた。これらの事実から少なくとも $\kappa > 10^{-6}$ mho/cm 以上の液体

* 液柱先端で形成される液滴の帯電機構^{5,6)} は本実験系におけるそれと本質的に異なる。前者に対して誘導された Jones ら⁶⁾ の式 $q/m = 27\sqrt{2}\epsilon_0 E_0 / 4\rho r$ は本実験データと相関しなかった。ここで E_0 はノズル先端の電界強度である。

Fig. 2 Relation between specific charge and applied voltage for various conductivities

Fig. 3 Comparison of calculated and observed value of specific charge

の帯電は迅速に行われることがわかる。

このような高導電性液滴の最大電荷は $q = CV$ で表しうるものと考えられる。ここで C は液滴と接地極間の静電容量で，液滴が球の場合には $C = 4\pi\epsilon r$ である。比電荷で表すと

$$\frac{q}{m} = \frac{4\pi\epsilon r V}{\rho \cdot \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3\epsilon V}{\rho r^2} \quad (1)$$

実際の液滴形状は球型でなく，また液体の帯電度が未知であることを考慮すると q/m の推算は容易でない。いま Eq. (1) に基づいて $q/m = K \cdot V/\rho r^2$ なるモデルを考える。 K は比例定数で Farad/m の次元をもつ。 q/m の実測値と $V/\rho r^2$ の相関図から $K = 8.9 \times 10^{-12} \approx \epsilon_0$ が得られる (Fig. 3 参照)。すなわち高導電性液滴の比電荷は次式で相関することができる。

$$\frac{q}{m} = \frac{\epsilon_0 V}{\rho r^2} \quad (2)$$

Eq. (2) 右辺は導体球の最大電荷の 1/3 に相当する。実測データと Eq. (2) の関係を Fig. 3 に示す[†]。図中に記入した実験条件に対してだけでなく，前報⁷⁾ で使用した 33% エタノールのデータも Eq. (2) で整理された。

Fig. 4 Photographs of spraying pattern with corona discharge

Fig. 6 Effect of applied voltage on mass flow rate

しかしこれらの高導電性液体の微粒化は液表面からのコロナ放電と、その結果として生じる強い空間電荷の形成のために微粒化特性（たとえば平均粒径）が低下する^{4,7,10}。この事実をより明確に把握するために陰絵による微粒化模様とコロナの感光像を重複させた⁸のがFig. 4である。ここでコロナの感光時間は60 secである。図よりコロナの発生は導電度が 10^{-5} mho/cm に達した時活発になり液柱連続長さ（break-up length）は著しく短くなることが認められる。

同様の写真が少量のポリエチレンオキシド（PEO）を含むKCl溶液に対しても撮影された。Fig. 5に示すようにPEOの添加によってコロナの発生が抑制され、その結果として微粒化が著しく改善される。

2・2 誘電性液体

純粋な灯油液滴の形状変化は極性液滴のそれと対照的で、印加電圧の上昇につれて液滴径は増大する。またこのときの流量変化はFig. 6に示されるように印加電圧

* 印加電圧の上昇に伴う液滴径の増大と液流量増加の機構は現在のところ判然としない。

Fig. 5 Effect of addition of PEO on spraying pattern

Fig. 7 Relation between specific charge and applied voltage for various mass flow rates

の単調増加関数である*。さらにFig. 7に示されるように比電荷は初期液流量 M_o の影響を受け、 M_o の増加とともに減少する。

静電法に適した導電度の下限を追求するために次の3方向からの考察を行った。

1) 滴下・微粒化のパターン Fig. 8に導電度の異なる灯油の滴下・微粒化のパターンを示す。このパターンは $V = 7.5 \text{ kV} \sim 20 \text{ kV}$ の範囲でほとんど変化しない。 κ が 10^{-11} mho/cm に達すると主滴の前後に余滴（Satellite）を生じるが、主滴の流出は周期的でストロボによる追跡が可能である。 κ が 10^{-10} mho/cm まで高まると液柱を形成し、その先端から液滴を生じるパターンに変化する。

2) 滴下頻度 Fig. 9は滴下頻度と印加電圧の関係を示す。縦軸は前報⁷と同様、液ヘッドの影響を除くために零ボルト時の滴下頻度 f_0 で除している⁷。ここでの曲線群は $\kappa = 10^{-11} \text{ mho/cm}$ を境に2群にわかれる。すなわち $\kappa \geq 10^{-11} \text{ mho/cm}$ 以上の液体の曲線は極性液体の場合と同じ傾向を示すが、それ以下の液体では不規則になり一貫した傾向を示さない。特に $V \geq 12 \text{ kV}$ においては、 f が不規則になりやすく、液滴径が急に小さくな

Fig. 8 Spraying patterns of kerosene-ASA-3 mixtures

る場合 (● 印), またその逆の場合 (●, ○ 印) がしばしば観測された。

3) 比電荷 Fig. 10 は $\dot{M}_0$ をほぼ一定に保った場合の比電荷と印加電圧の関係を示す。 κ の変化に対する曲線の傾向は前項におけるそれと同様に $\kappa = 10^{-11}$ mho/cm が境界となっている。

3. 考 察

前節における実験事実から静電法に適した導電度の上限は大体 10^{-5} mho/cm, 下限は 10^{-11} mho/cm であることが明らかとなった。

3.1 κ の上限について

$\kappa > 10^{-5}$ mho/cm の液体は液表面からのコロナ放電が大きいために静電法に適さない。この事実はすでに既往の研究^{4,10)} において推測されているが、Fig. 4 はこの推論の正しさを裏付けるものである。しかし導電度の上限は確定的なものではなく、Fig. 5 に示されたように PEO などの非イオン性高分子の添加によってかなり改善される*。この理由として a) 粘度の増加および表面張力の減少によって液糸がでしやすくなり、液糸中での電圧降下によってコロナ放電が抑制される⁹⁾。 b) 液表面に並んだ高分子が表面電気抵抗を高めるため放電が抑制される。等々の機構が考えられる。0.04 wt% の PEO の添加は表面張力を 11.6 dyn/cm 減少させ、粘度を 0.57 cp 増加させるにすぎない。したがって微粒化の改善は a), b) の相乗効果によるものと考えられる。しかし b) の機構は推論の域を出さない。

3.2 κ の下限について

本実験系のような静電力のみによる微粒化では、その下限は $\kappa \approx 10^{-10}$ mho/cm とみなされる (Fig. 8 参照)。

* 非イオン性高分子の添加による効果については現在定量化実験を行っている。

Fig. 9 Relation between dripping frequency and applied voltage for various conductivities

Fig. 10 Relation between specific charge and applied voltage for various conductivities

しかし比電荷、滴下頻度曲線 (Figs. 9, 10 参照) に注目すると 10^{-11} mho/cm の導電度を有する液は十分微粒化する能力をもつと言える。たとえば回転円盤のような遠心力の加わった静電微粒化装置では容易に処理されるものと思われる。以上の推論から κ の下限として 10^{-11} mho/cm を目安にすることができる。

3.3 緩和時間^{12,13)}

ノズル先端で形成される液滴の帯電機構はまだ明らかにされていないが、次の機構によるものと思われる。すなわち液滴が形成される際に、液滴中の正負イオンは分極し、電極上の電荷と反対符号をもつイオンは電極に引

Fig. 11 Relation between specific charge and electrical relaxation time

Fig. 12 Surface charge density or charge of one drop vs. applied voltage

寄られて放電する¹³⁾。このため液滴は全体として電極上の電荷と同符号の電荷を得る。分極のしやすさは導電度によって、またイオンが電極に引寄られて放電する速度は緩和時間 $\tau(=\epsilon/\kappa)$ で規定されるものと考えられる。

Fig. 11 は τ を用いて前節のデータを整理しなおしたものである。ここで $\kappa \leq 10^{-12}$ mho/cm の灯油は液流量の影響を受けるので $\dot{M}_0 = 0.24$ g/min のデータをプロットした。細長く液柱が伸びて微粒化するパターンは微細な粒子を生じるので、この領域を atomizing region とすると $10^{-6} < \tau < 10^{-3}$ sec である。

1 個の液滴が形成されるに要する時間を $\tau'(=1/f)$ とすると、 τ/τ' はまた液滴の帯電を規定する指標となる。本実験では $10^{-1} \leq \tau' \leq 1$ なので、 $\tau/\tau' < 10^{-3}$ なる条件では液体の帯電は十分速やかになされるものと考えられる。

3・4 表面張力のみかけの減少

緩和時間の非常に小さい液体、たとえば $\tau < 10^{-5}$ sec、あるいは $\tau/\tau' < 10^{-5}$ なる条件を一つの基準にとると液滴の電荷はほぼ表面に分布するとみなすことができる。この場合、液滴の電荷測定からみかけ表面張力が計算でき

* 佐藤らの採用した γ_a の測定原理は輪環法の改良型である。

Fig. 13 Relation between apparent reduction of surface tension and surface charge density (legends are the same as in Fig. 12)

る¹⁾。液滴を導体球と仮定することにより液表面に生じた静電圧力は

$$Fe = \frac{\epsilon_0}{2} E_n^2 = \frac{\epsilon_0}{2} \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right)^2 \quad (3)$$

液滴の外から内側に向かう正味の圧力は

$$\frac{2\gamma_a}{r} = \frac{2\gamma_0}{r} - \frac{\epsilon_0}{2} \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right)^2 \quad (4)$$

ここで γ_a , γ_0 はそれぞれみかけおよび真の表面張力を表す。

両辺に $r/2$ を乗じて

$$\gamma_a = \gamma_0 - \frac{q^2}{64\pi^2\epsilon_0 r^3} \quad (5)$$

Eq. (5) 右辺第2項は表面張力のみかけの減少を表すので、これを γ_d とすれば

$$\gamma_d = \frac{q^2}{64\pi^2\epsilon_0 r^3} = \frac{r\sigma^2}{4\epsilon_0} \quad (6)$$

Fig. 12 は液滴1個の電荷 q および表面電荷密度 σ と印加電圧の関係を示す。電圧が高いところのデータを除けば σ vs. V の直線の勾配は1となる。

Fig. 13 は γ_d と σ の関係を示す。ここでも電圧の高いところのデータを除くと勾配2の直線が得られ、いずれも電気毛管現象の理論と一致する。図中の点線は佐藤ら¹¹⁾のデータの上、下限を示す。本実験データとの間に σ あるいは γ_d において1~2 オーダの開きがあるが、直線の勾配において両者は一致する。この σ あるいは γ_d におけるオーダ的な差は両者の測定原理の違い* によるものと思われる。しかし比較できる γ_d vs. σ のデータは佐藤らによるものしか見当たらないので、これ以上立ち入った議論は可能でない。

3・5 電気レイノルズ数

灯油のような $\tau > 10^{-2}$ sec の液体の帯電は液流量の影

Fig. 14 Correlation of specific charge with electric Reynolds number

響を受けるので、Eq. (2) による相関はできない。そこで Fig. 7 を τ/τ' で再整理したのが Fig. 14 である。緩和時間と液体の輸送時間との比は電気レイノルズ数と定義される¹⁴⁾。液滴形成時間 τ' を輸送時間とみなせば τ/τ' は一種の電気レイノルズ数を表す。本実験系に電気レイノルズ数の概念を導入するには、さらに明確な意義づけと近似が必要である。しかし本概念の拡張と適用は帯電機構の解析に十分期待しうるものと考えられる。

結 言

広い導電度範囲を有する液体の帯電・微粒化実験から次の結論を得た。

1) 極性液体の比電荷は導電度および液流量の影響を受けず次式でまとめられた。

$$\frac{q}{m} = \frac{\epsilon_0 V}{\rho r^2}$$

2) 導電度 10^{-8} mho/cm 以上あるいは緩和時間 10^{-6} sec 以下の液体は表面からのコロナ放電が大きいため静電法に適さない。しかし少量の非イオン性高分子の添加で微粒化の改善が定性的に明らかにされた。静電法に適した導電度の上限は必ずしも確定的なものではなく、高分子添加などの前処理によってその使用が期待できる。

3) 緩和時間が十分小さい液体の場合、帯電による表面張力のみかけの減少は液滴の電荷測定から推算できる。しかし精度その他の条件はこれからの研究にまたなければならない。

4) 誘電性液体に ASA-3 のような除電剤を添加して導電度を約 10^{-10} mho/cm まで高めると微粒化する。しかし包括的考察から静電法の適用できる導電度の下限は大体 10^{-11} mho/cm と考えられる。

【謝 辞】 本実験に協力された原康博氏 (現 B S タイヤ)、仲家収氏 (現 ドリコ)、金城哲郎氏 (現 西原環境) に感謝します。なお研究費の一部は昭和 50 年度文部省科学研究費によった。

Nomenclature

A part of symbol units used in this manuscript, figure and table is different from those presented below.

D_i, D_o	= inside and outside diameter of needle	[m]
E_n	= electric field on the drop surface	[volt/m]
f	= dripping frequency with voltage	[1/sec]
f_0	= normal frequency	[1/sec]
L	= electrode gap	[m]
$\dot{M}$	= mass flow rate with voltage	[kg/sec]
$\dot{M}_0$	= mass flow rate without voltage	[kg/sec]
q	= charge of one drop	[coul]
q/m	= specific charge	[coul/kg]
r	= radius of drop	[m]
V	= voltage applied to the needle	[volt]

γ_a	= apparent surface tension	[New/m]
γ_d	= apparent reduction of surface tension	[New/m]
γ	= normal surface tension	[New/m]
ϵ_0	= permittivity of the vacuum	[Farad/m]
ϵ	= dielectric constant of the liquid	[Farad/m]
κ	= electric conductivity of the liquid	[siem/m]
ρ	= density of the liquid	[kg/m ³]
σ	= surface charge density	[coul/m ²]
τ	= $(=\epsilon/\kappa)$ electrical relaxation time	[sec]
τ'	= $(=1/f)$ producing time of one drop	[sec]
τ/τ'	= a kind of electric Reynolds number	[—]

Literature cited

- 1) Auerbach, R.: *Kolloid Zeitsr.*, **43**, 114 (1927)
- 2) Drozin, V.: *J. Colloid Sci.*, **10**, 158 (1955)
- 3) Graf, P. E.: *API Research Conference on Distillate Fuel Combastion*, API Publication, 1702 (1962)
- 4) Hagiwara, M.: *SIKIZAI (Japan)*, **34**, 332 (1966)
- 5) Hogan, J. J. and C. D. Hendricks: *A.I.A.A.J.*, **3**, 296 (1965)
- 6) Jones, A. R. and K. C. Thong: *J. Phys. D*, **4**, 1159 (1971)
- 7) Ogata, S., T. Kawashima, O. Nakaya and H. Shinohara: *J. Chem. Eng. Japan*, **9**, 440 (1976)
- 8) Ogata, S., Y. Hara and H. Shinohara: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **3**, 127 (1977)
- 9) Ogata, S., T. Hatae, K. Shoguchi and H. Shinohara: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **3**, 132 (1977)
- 10) Randall, J.: Ph. D. Thesis, Univ. of Wisconsin (1964)
- 11) Sato, M. and T. Sakai: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **2**, 317 (1976)
- 12) Taylor, G. I.: *Proc. Roy. Soc.*, **A313**, 453 (1969)
- 13) Watanabe, A.: *Oyobuturi (Japan)*, **37**, 314 (1968)
- 14) Woodson, H. H. and J. R. Melcher: *Electromechanical Dynamics*, John Wiley & Sons, Inc. (1968)

(1976 年 12 月 28 日受理; 化学工学協会第 10 回秋季大会 (名古屋, 1976 年 10 月 14 日) にて発表)

Electrical Properties of Liquids Adaptable to Electrostatic Atomization

Sumitoshi Ogata and Hisashi Shinohara

Dept. of Chem. Eng., Kyushu Univ., Fukuoka 812

The charge of drops from a charged metal capillary was measured for a number of liquids with a conductivity in the range of 10^{-14} to 10^{-4} mho/cm. The specific charge of polar liquids was independent of the conductivity and the mass flow rate showing a good correlation with the experimental equation of $q/m = \epsilon_0 V / \rho r^2$, but a concept of the electrical Reynolds number had to be introduced for the low conductive kerosene to systematize its specific charge.

By measurements of specific charge of dripping drops, as well as observations of spraying patterns and corona discharge, the regions of electrical properties of liquids in which they could completely be atomized was defined.

For conductivity : 10^{-10} to 10^{-5} mho/cm.

For electrical relaxation time : 10^{-6} to 10^{-3} sec.

Moreover, for liquids with small relaxation time, an apparent reduction of surface tension caused by charging was estimated and compared with previous work.