

浮力秤量法によるW/Oエマルションの液滴径分布測定

著者	澤田 紋佳, 島津 昌光, 大平 勇一, 平野 博人
雑誌名	化学工学論文集
巻	45
号	5
ページ	184-187
発行年	2019-09-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/00010050

doi: info:doi/10.1252/kakoronbunshu.45.184

浮力秤量法による W/O エマルションの液滴径分布測定

澤田 紋佳^{1††}・島津 昌光¹・大平 勇一¹・平野 博人²

1 室蘭工業大学大学院工学研究科 環境創生工学系専攻, 050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1
2 苫小牧工業高等専門学校 創造工学科, 059-1275 北海道苫小牧市錦岡 443

キーワード： エマルション, 液滴径, 沈降速度, 浮力, Stokes 式

浮力秤量法によるエマルション中の液滴径分布の測定可能性について検討した。連続相には油相として n-ドデカン, 分散相には水相としてイオン交換水を使用し, W/O エマルションを調製した。浮力秤量法により得られた水滴径分布は, 顕微鏡法により得られた分布と一致した。W/O エマルション中の液滴径分布は, 浮力秤量法により測定することができる。

結 言

エマルションは化学工業のみならず, 新エネルギー分野や食品分野などでも使用されている。エマルション中に分散している液滴のサイズは反応や抽出の効率, 流動性などに影響をおよぼす。そのため, 各種操作を行う上で, 液滴径分布は必須の情報である。液滴径の測定には顕微鏡法 (例えば, Takahashi *et al.*, 1986), 遠心式粒度測定装置 (例えば, Kitamura *et al.*, 1994), などが主に用いられている。しかし, 顕微鏡法は多数の液滴径を測定する必要があるため時間がかかる。一方, 遠心式粒度測定装置は高価であり, 中小企業等では使用頻度を勘案すると導入に二の足を踏む場合がある。

我々は, 安価で簡便に使用できる固体粒子の粒径分布測定法として浮力秤量法の開発を行ってきた (Obata *et al.*, 2009; Ohira *et al.*, 2010; Furukawa *et al.*, 2010; Tambun *et al.*, 2016)。浮力秤量法はアルキメデスの原理を利用する方法である。懸濁液中の粒子移動に伴って生じる懸濁液の密度変化を懸濁液中に吊した秤量棒に作用する浮力として検知し, 秤量棒長さ, 秤量棒のみかけ質量の経時変化から粒径分布を求める。粒径分布測定装置は床下秤量フック付の精密電子天秤, 懸濁液の密度変化を検知するために懸濁液中に吊される秤量棒, データロガー兼解析装置として使用するパソコンで構成される。秤量棒のみかけ質量から粒径分布を計算する方法は沈降天秤法 (Odén, 1925) と同様, 積算型となる。

固体粒子の場合, JIS 試験用粉体など規格化された試験用試料を用いた検定が可能である。前報 (例えば, Obata *et al.*, 2009) で示したように, 浮力秤量法の理論で用いる式は秤量棒に作用する力の収支式および Stokes 式により構成される。固体粒子が液滴にかわった場合, 理論で用いる Stokes 式に液滴の内部循環を補正すれば適用可能である。

そこで本研究では, 攪拌槽を用いて W/O エマルションを調製し, 浮力秤量法および顕微鏡法による液滴径分布と比較することで, 浮力秤量法による液滴径測定可能性について検討した。

1. 理論

W/O エマルションを構成する分散相の密度を ρ_d , 連続相密度を ρ_c , 液滴の初発濃度を C_0 とすると, W/O エマルションの初発密度 ρ_{e0} は次式で求められる。

$$\rho_{e0} = \rho_c + \frac{C_0}{\rho_d}(\rho_d - \rho_c) \quad (1)$$

密度 ρ_B の秤量棒の体積を V_B とすると, エマルション中の秤量棒に作用する浮力 W_0 および秤量棒に作用するみかけの力 G_0 は次式で表される。

$$W_0 = V_B \rho_{e0} g \quad (2)$$

$$G_0 = V_B \rho_B g - W_0 = V_B (\rho_B - \rho_{e0}) g \quad (3)$$

時間の経過とともに液滴は連続相中を沈降し, 分散相の粘性抵抗のため大きな液滴ほど沈降速度は大きくなる。秤量棒下端よりも下まで沈降した液滴は秤量棒に感知されないことから, この状態の W/O エマルション密度 ρ_e , 秤量棒に作用する浮力 W およびみかけの力 G は, 次式で表すことができる。

$$\rho_e = \rho_c + \frac{C}{\rho_d}(\rho_d - \rho_e) \quad (4)$$

$$W = V_B \rho_e g \quad (5)$$

$$G = V_B \rho_B g - W = V_B (\rho_B - \rho_e) g \quad (6)$$

全液滴が秤量棒下端よりも下まで沈降すると, 秤量棒は液滴濃度を感知しない。この状態での W/O エマルション密度 $\rho_{e\infty}$, 秤量棒に作用する浮力 W_∞ およびみかけの力 G_∞ は次式から求められる。

$$\rho_{e\infty} = \rho_c \quad (7)$$

$$W_\infty = V_B \rho_c g \quad (8)$$

$$G_\infty = V_B \rho_B g - W_\infty = V_B (\rho_B - \rho_c) g \quad (9)$$

液滴径を x , 液滴径分布関数を $f(x)$, 液滴の沈降速度を $v(x)$, 秤量棒の長さを h とする。時刻 t_i で秤量棒下端よりも上に存在する液滴濃度を C とすると, 秤量棒下端よりも下に存在する液滴濃度 $C_0 - C$ は次の物質収支式で表される。

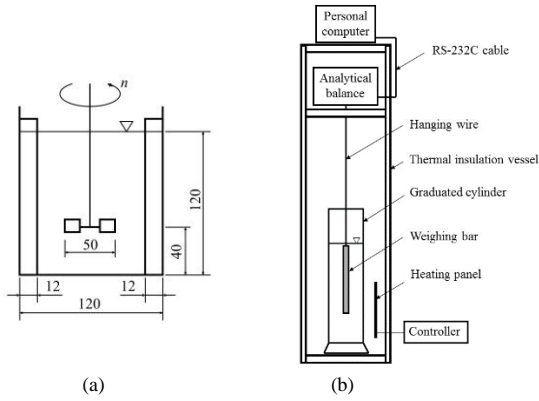


Fig.1 Schematic diagrams of experimental setup

$$C_0 - C = C_0 \int_{x_i}^{x_i^{max}} f(x) dx + C_0 \int_{x_{min}}^{x_i} \frac{v(x)t}{h} f(x) dx \quad (10)$$

Equation (10)の右辺第1項は、沈降速度 h/t_i に相当する液滴径 x_i より大きな液滴の濃度を示し、右辺第2項は液滴径 x_i より小さい液滴のうち、秤量棒下端よりも下に存在する液滴の濃度を示す。これを秤量棒に作用するみかけの力 G の収支式で表すと、次式のようになる。

$$G - G_0 = (G_\infty - G_0) \int_{x_i}^{x_i^{max}} f(x) dx + (G_\infty - G_0) \int_{x_{min}}^{x_i} \frac{v(x)t}{h} f(x) dx \quad (11)$$

これを時間 t で微分し、Eq. (11)に入れて整理すると、次式が得られる。

$$G = G_R + \left(\frac{dG}{dt}\right)t \quad (12)$$

ここで、

$$G_R = V_B \rho_B g - W_0 + (W_0 - W_\infty) \int_{x_i}^{x_i^{max}} f(x) dx \quad (13)$$

である。積算百分率 D は Eq.(12)の切片 G_R を用いて、次式より求めることができる。

$$D = 100 - R = 100 - \left(\frac{G_R - G_0}{G_\infty - G_0}\right) \times 100 \quad (14)$$

なお、重力加速度 g は定数とみなせるため、積算百分率 D は秤量棒のみかけ質量 $M (=G/g)$ を測定することで求めることができる。

また、時刻 t までに秤量棒上端から下端までの距離 h を沈降する液滴の沈降速度 $v(x)$ は次式で表される。

$$v(x) = \frac{h}{t} \quad (15)$$

よって、沈降速度 $v(x)$ を持つ液滴の直径 x は、分散媒粘度を μ_c とすると、Stokes 式に液滴の内部循環を補正する Hadamard の補正項 (例えば、Ervik *et al.*, 2017) を組みこんだ Eq.(16)により求めることができる。

$$x = \frac{18\mu_c h}{\sqrt{g(\rho_d - \rho_c)t}} \times \left(\frac{3\mu_d + 2\mu_c}{3\mu_d + 3\mu_c}\right) \quad (16)$$

2. 実験装置および方法

2.1 W/O エマルションの調製と顕微鏡による水滴径分布測定

W/O エマルションは、連続相となる油相として n -ドデカン (関東化学製、密度 $\rho_c = 750 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、粘度 $\mu_c = 1.38 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 298 K)、分散相となる水相としてイオン交換水 (密度 $\rho_d = 997 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、粘度 $\mu_d = 0.890 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 298 K) で調製した。乳化剤には Span80 (モノオレイン酸ソルピダシ、関東化学製) を用いた。Figure 1 (a) に W/O エマルション調製用攪拌槽の概略図を示す。水- n -ドデカン系 W/O エマルションの調製には邪魔板付ステンレス鋼製攪

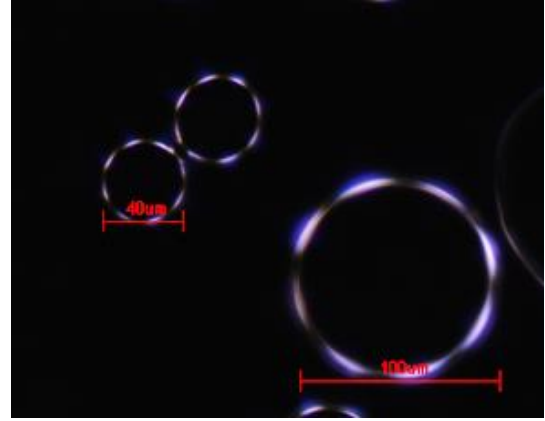


Fig.2 Photograph of W/O emulsion

拌槽 (内径 120 mm、高さ 150 mm) を使用し、6 枚平羽根ディスクタービン翼 (直径 50 mm) を槽底から 40 mm の位置に設置した。攪拌槽に Span80 を 0.04 mL 加えた n -ドデカンを 1300 mL を入れ、攪拌速度 600 rpm で攪拌した。約 5 min 攪拌したところで定常に達したとみなし、回転軸に沿ってイオン交換水 13 mL を入れた。その後、30 min 攪拌し、水滴濃度 1 vol% となる水- n -ドデカン系 W/O エマルションを調製した。なお、固体の浮上性粒子を用いて固体濃度 0.1-3 vol% で粒径分布測定を行い、0.1-1 vol% では同じ結果が得られることを確認している (Motoi *et al.*, 2010)。そこで、水滴濃度を 1 vol% に設定した。

攪拌後、調製した水- n -ドデカン系 W/O エマルションはガラス製メスシリンダーに 1000 mL 移し、後述する浮力秤量法による水滴径分布の測定に用いた。残りの 300 mL から約 10 mL の水- n -ドデカン系 W/O エマルションを採取し、USB デジタル顕微鏡 (YDU-2N, 600× 八州光学工業製) により水滴を観察・撮影し、100 個以上の水滴について横方向 Feret 径を測定した。そのデータを基に、体積基準の水滴径分布を作成した。

2.2 浮力秤量法による水滴径分布の測定

水滴径分布の測定に用いた浮力秤量装置を Figure 1 (b) に示す。測定装置は前報 (Obata *et al.*, 2009; Ohira *et al.*, 2010; Furukawa *et al.*, 2010) と同様に、精密電子天秤 (GR-300, 最小読取質量 0.1 mg, エー・アンド・ディ製)、データロガーであるノート型パソコン、1000 mL ガラス製メスシリンダー (直径 65 mm, SIBATA 製)、縦 500 mm、横 500 mm、高さ 1200 mm のアルミニウムアングル製のフレーム、気流や温度変化等の外乱を防止するためのアクリル樹脂製の風除板および実験温度を 298 K で一定に維持するためのヒーターからなる。連続相が n -ドデカンであるため、分散相が付着しづらいポリテトラフルオロエチレン樹脂製秤量棒 ($\phi 10 \times 200 \text{ mm}$ 、密度 $2.20 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) を用いた。精密電子天秤は RS-232C を介してノート型パソコンに接続し、精密電子天秤付属のソフトウェアを用いて秤量棒の見かけ質量を自動計測できるようにした。秤量棒は上端が W/O エマルション液面から 5 mm 下の位置になるように設置した。

前述の方法で調製した水- n -ドデカン系 W/O エマルション 1000 mL をメスシリンダーに移し、精密電子天秤より吊るされた秤量棒を水- n -ドデカン系 W/O エマルション中に入れた。この時点時刻 0 s として秤量棒のみかけ質量を 3 s 間隔で計測した。測定を開始し、秤量値が一定となった時点で測定を終了した。得られたデータに対して理論に基づく計算処理を施し、水滴径分布

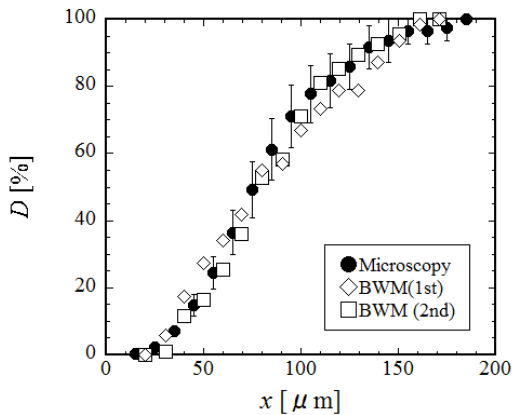


Fig.3 Droplet size distributions of W/O emulsion

を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 顕微鏡法による水滴径分布の測定

Figure 2 に水-*n*-ドデカン系 W/O エマルション中の水滴サイズの計測に用いた顕微鏡写真の一例を示す。水滴形状を観察した結果、ほぼ球形であった。そこで、横方向 Feret 径を測定し、水滴径分布を作成した。顕微鏡法による水滴径分布の測定は別試料を調製することで 3 回行った。多少の違いは見られたものの、ほぼ同じ分布が得られた。3 回の測定で得られたデータを体積基準の水滴径分布に換算してから平均値および標準偏差を求めた。その結果を Figure 3 に示す。Fig.3 中に平均値を●でプロットし、標準偏差をエラーバーで示した。今回の調製条件で得られた水-*n*-ドデカン系 W/O エマルション中の水滴径は前述したように多少のバラツキがあるものの、ほぼ対数正規分布に従い、水滴径範囲は 10–190 μm, 50%径は 75 μm, 分布の分散は 1.5 μm であった。

3.2 浮力秤量法による水滴径分布の測定

Figure 4 に攪拌槽で調製した水-*n*-ドデカン系 W/O エマルション中に懸垂した秤量棒のみかけ質量の経時変化を示す。同図では、秤量棒のみかけ質量の初発値 M_0 を引いた $M - M_0$ で経時変化を示した。再現性確認のため、同条件で 2 回の測定を行った。時間の経過とともに *n*-ドデカン中の水滴は沈降し、秤量棒のみかけ質量 $M - M_0$ は増加した。*n*-ドデカン中に分散している水滴が沈降することで、秤量棒周辺の水滴の濃度が低下する。秤量棒周辺の W/O エマルションのみかけ密度が小さくなり、秤量棒に作用する浮力が小さくなることで秤量棒のみかけ質量が増加したためである。その後、ほぼ一定の値となった。これは、全ての水滴が秤量棒より下に沈降したことで、秤量棒周辺が連続相の *n*-ドデカンのみとなり、秤量棒のみかけ質量 $M - M_0$ がこれ以上変化しなくなったためである。この挙動は、沈降性固体粒子の場合と同様である（例えば、Obata *et al.*, 2009）。再現性を確認するため、別途、同条件で調製した水-*n*-ドデカン系 W/O エマルションを用いて秤量棒のみかけ質量の経時変化を確認した。その結果、ほぼ同じ結果が得られた。以上のことから、浮力秤量法による液滴径分布の測定可能性が示された。

続いて、Figure 4 の秤量棒のみかけ質量の経時変化から理論に基づいて水滴径分布を求めた。その分布を Figure 3 に示す。実験

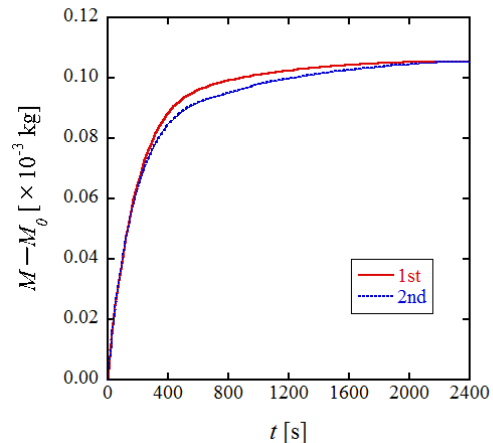


Fig.4 Apparent mass of the weighing-bar as a function of time

は再現性確認のため 2 回行った。浮力秤量法により得られた水滴径分布は、2 回とも 20–170 μm の範囲であり、ほぼ対数正規分布に従った。測定 1 回目の 50%径は 74 μm, 分布の分散は 1.3 μm, 測定 2 回目の 50%径は 77 μm, 分布の分散は 2.3 μm であった。同図中に示されている顕微鏡法のデータと比較するとほぼ一致している。この結果から、浮力秤量法を用いて W/O エマルション中の液滴径分布を測定できることがわかった。

結 言

浮力秤量法による液滴径測定可能性について検討することを目的として、攪拌槽で水-*n*-ドデカン系 W/O エマルションを調製し、浮力秤量法および顕微鏡法によって測定した水滴径分布を比較した。その結果、原理の異なる 2 つの方法で測定した水滴径分布はほぼ一致した。浮力秤量法で液滴径分布を測定できることがわかった。

【謝 辞】 本研究を行うにあたり八田祐紀君に協力いただきました。ここに記して謝意を示します。

Nomenclature

C	= concentration of emulsion	[$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
D	= mass percentage undersize	[%]
$f(x)$	= droplet size distribution function	[-]
g	= gravitational acceleration	[$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$]
G	= apparent force of weighing-bar	[N]
h	= submerged length of the weighing-bar	[m]
M	= apparent mass of weighing-bar	[kg]
t	= time	[s]
$v(x)$	= settling velocity	[$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
V_B	= submerged volume	[m^3]
W	= buoyancy of the weighing-bar	[kg]
x	= droplet size	[m]
ρ	= density	[$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
μ	= viscosity	[$\text{Pa} \cdot \text{s}$]

<Subscripts>

B	= weighing-bar
c	= continuous phase
d	= dispersed phase
e	= emulsion
max	= maximum

m = measured
min = minimum
0 = initial
50 = 50%
∞ = infinity

Literature cited

- Ervik, Å., and E. Bjørklund; "The transition in settling velocity of surfactant-covered droplets from the Stokes to the Hadamard–Rybczynski solution," *EJM/B Fluids*, **66**, 10–19 (2017)
- Furukawa, K., Y. Ohira, E. Obata and Y. Yoshida; "Measurements of Mineral Particle Size Distributions by a Buoyancy Weighing Method," *Journal of MMIJ*, **126**, 577–582 (2010)
- Kitamura Y., Q. Huang and T. Takahashi; "Superheating and Flashing of Water-in-Oil Emulsions," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **20**, 405-410 (1994)
- Motoi, T., Y. Ohira and E. Obata, Measurement of floating particle size distributions by a buoyancy weighing-bar method, *Powder Technology*, **201**, 283–288 (2010)
- Obata, E., Y. Ohira and M. Ohta; "New Measurement of a Particle Size Distribution by a Buoyancy Weighing-Bar Method," *Powder Technol.*, **196**, 163–168 (2009)
- Odén, S.; "The Size Distribution of Particles in Soils and the Experimental Methods of Obtaining Them," *Soil Science*, **19**, 1–35 (1925)
- Ohira, Y., K. Furukawa, R. Tambun, M. Shimadzu and E. Obata; "Buoyancy Weighing-Bar Method: – A Particle Size Distribution Measurement using New Settling Method –," *Jour. Sed. Soc. Japan*, **69**, 17–26 (2010)
- Takahashi T., Y. Kitamura, S. Okazaki and T. Korenaga; "Effect of Water-Soluble Organic Substance on Coalescence Rate of Water-in-Kerosene Emulsion," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **12**, 327-333 (1986)
- Tambun, R., K. Furukawa, M. Hirayama, M. Shimadzu, S. Yamanaka and Y. Ohira; Measurement and Estimation of Particle Size Distributions by the Buoyancy Weighing-Bar Method and the Rosin-Rammler Distribution at Construction Sites, *J. Chem. Eng. Japan*, **48**, 229-233 (2016)

Measurement of Droplet Size Distribution in W/O Emulsion by the Buoyancy Weighing-bar Method

Ayaka SAWADA¹, Masamitsu SHIMADZU¹, Yuichi OHIRA¹ and Hiroto HIRANO²

¹ Division of Sustainable and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido 050-8585, Japan

² Department of Engineering for Innovation, National Institute of Technology, Tomakomai College, 443 Nishikioka, Tomakomai-shi, Hokkaido 059-1275, Japan

Keywords: Emulsion, Droplet size, Settling, Buoyancy, Stokes equation

The possibility of measuring the droplet size distribution in the emulsion by the buoyancy weighing-bar method was investigated. The W/O emulsion was prepared using *n*-dodecane as the oil phase for the continuous phase and ion-exchanged water as the aqueous phase for the dispersed phase. The water droplet size distribution measured by the buoyancy weighing-bar method agreed with that measured by the microscopy method. The droplet size distribution in the W/O emulsion could measure by the buoyancy weighing-bar method.