

回転ディスク法による非ニュートン性スラリーの噴霧乾燥造粒

松嶋景一郎, 蓑嶋 裕典, 内山 智幸, 尾谷 賢
小松 慎平*, 梁 華*, 篠原 邦夫*

Spray Drying Granulation with Spinning Disk from Non-Newtonian Slurries

Keiichiro MATSUSHIMA, Hironori MINOSHIMA, Tomoyuki UCHIYAMA, Masaru OTANI
Shinpei KOMATSU*, Hua LIANG*, Kunio SHINOHARA*

抄 録

工業的に多用されている非ニュートン性スラリーの回転ディスクによる噴霧乾燥造粒において、微粒化時の液滴と調製される顆粒の構造について解析を行った。高剪断速度下において、完全分散系のモデル式である Mooney の式から求めた粘度を用いることにより、従来のニュートン流体に対する液滴平均径推算式が適用できた。また、顆粒の一次粒子充填部分は正斜方構造をとっていると推察され、以上の結果をもとに噴霧乾燥造粒法の特徴であるバルーン構造をもつ顆粒の生成機構について検討を行った。

キーワード：噴霧乾燥造粒，非ニュートン性スラリー，回転ディスク法，完全分散系モデル，バルーン構造

1. はじめに

噴霧乾燥（スプレードライイング）法は、食品や石鹸などの日用品の乾燥法として発展した技術であるが、調製される粉末がマイクロな球状粒子であることから、近年、造粒法としてファインセラミックスや医薬品といった様々な分野で応用されている。¹⁻⁵⁾しかし、原料物性及び操作条件など調製される粒子の物性に影響を与える因子が非常に複雑であるため、乾燥造粒機構に関する研究は定性的な検討しかなされておらず、製品の目的に応じた物性をもつ粒子を制御・設計する技術は各企業のノウハウに留まっている。噴霧乾燥造粒法は道内においても多種多様な企業で利用されており、応用性に富んだ粒子設計技術としての確立が求められている。そこで筆者らは噴霧乾燥造粒のモデル構築を目的に造粒機構のメカニズムについて解析を進めている。^{6,7)}

噴霧乾燥において、微粒化は造粒粒子の大きさ等に影響を与える重要な工程であり、古くから研究がなされ液滴径の推算式も提案されているが、これらは溶液系のニュートン流体を対象としたものがほとんどである。噴霧造粒には非ニュートン性スラリーが多用されているが、非ニュートン流体の微

粒化に関する研究は高粘性液体及び高粘性エマルジョンを対象とした回転ディスク法による研究及びスラリー系を対象とした二流体ノズル法による研究があるにすぎない。前者については非ニュートン流体ではあるが溶液系であり、液体燃料の微粒化を目的としているため、ディスク回転数が低く回転数の高い高剪断下の噴霧造粒には適用できない。また、後者の研究において、二流体ノズル法はランニングコストが多くなるため工業的にはあまり用いられない方法である。

そこで、本研究では噴霧造粒において、工業的に多用されている非ニュートン性スラリーの回転ディスク法による微粒化時の液滴について検討を行った。また、調製された粒子、顆粒、の評価を行い、噴霧乾燥造粒法により得られる特徴的な構造であるバルーン構造をもつ顆粒の生成機構について考察した。

2. 実 験

2.1 試料スラリー

スラリー固形物粒子をアモルファスシリカ単分散粒子（株日本触媒、シーホスターシリーズ）を用い、これにより粒度分布及び粒子形状の影響を除いた。分散媒は蒸留水を用い、粒子径変化（ d_p ：0.1～2.5 μm ）及びスラリー濃度変化（体

*北海道大学

積分率 ϕ : 0.05~0.33) の影響について考察した。また、噴霧乾燥造粒における基礎的な挙動を把握するため、工業的には一般に添加されている分散剤及びバインダー等は無添加とした。調製したスラリーは脱気後、24時間放置し十分に固液をなじませた。なお、これ以降スラリー固形物粒子を粒子、スラリーの噴霧乾燥造粒により調製された粒子を顆粒と表現する。

スラリー物性は密度、粘度(回転粘度計 RB80L 型, 東機産業(株)), 表面張力(CBVP 式 P 型, 協和科学(株))から評価した。

2.2 液滴径測定

微粒化は直径70mmのピン型ディスク(株坂本技研)で行い、ディスク回転数(N:8000~18000rpm)及びディスクへのスラリー供給量(Q:0.43~2.3cm³/s)を変化させ、液滴径への影響を考察した。

液滴はシャッターの下に置かれた粘度20Pa・sのエポキシ樹脂(エピコート828, 油化シェルエポキシ(株))を塗布したスライドガラス上に捕集した。捕集した液滴を光学顕微鏡により画像として取り込み、画像処理法(LUZEX3U, (株)ニレコ)により液滴径の測定を行った。この際、取り込んだ液滴の個数は1条件につき500~2000個であった。

2.3 噴霧乾燥造粒条件

スプレードライヤー(DCTRS-3N 型, 坂本技研(株))により造粒を行った。液滴径測定と同様に微粒化を回転ディスク法で行い、ディスク回転数(N:8000~18000rpm)及びスラリー供給量(Q:0.43~2.3cm³/s)を変化させた。熱風温度(乾燥機入り口200℃)や風量(1.68×10⁻² Nm³/min)などその他の装置操作条件は一定とした。

2.4 顆粒評価

調製された顆粒は画像処理(LUZEX3U (株)ニレコ)及びレーザー回折式粒度分布測定装置(マイクロトラック SRA 型, 日機装(株))により粒度測定を、SEM(JSM-5800LV, 日本電子(株))により表面観察を行った。また、水銀ポロシメーター(PASCAL 140, 440, FISONS INSTRUMENTS 社)により顆粒内平均細孔径 d_{ap} 及び顆粒内空隙率 ε_g の測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 液滴径

3.1.1 スラリー粘度についての考察

試料スラリー粘度 μ のスラリー粒子濃度 ϕ とディスク剪断速度 D による変化を図1に示した。図1より試料スラリーは次式で表されるべき則流体であった。

$$\mu = mD^{n-1} \quad \dots (1)$$

ここで、 m 及び n は図1に示すレオロジー定数である。

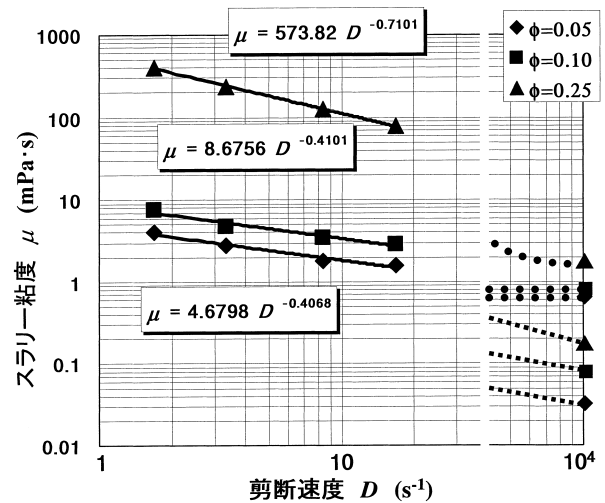


図1 スラリー粘度と剪断速度の関係

非ニュートン流体に対する液滴平均径の推算に用いる粘度について、二流体ノズル法による微粒化の際、微粒化時の剪断速度における見かけ粘度を用いることにより従来提案されているニュートン流体溶液の液滴平均径推算式が適用できるという報告がある。⁸⁾ また、高粘性非ニュートン流体液の回転ディスク面で生じる剪断速度における粘度として次式が妥当であることが北村らにより確認されている。⁹⁾

$$D = \frac{v_{max}}{h} \quad \dots (2)$$

$$v_{max} = \left(\frac{n}{n+1} \right) \left(\frac{\rho R \omega^2}{m} \right)^{\frac{1}{n}} h^{\frac{n+1}{n}} \quad \dots (3)$$

$$h = \left(\frac{2n+1}{n} \frac{Q}{2\pi R} \right)^{\frac{n}{2n+1}} \left(\frac{m}{\rho R \omega^2} \right)^{\frac{1}{2n+1}} \quad \dots (4)$$

ここで m 、 n は式(1)のレオロジー定数、 v_{max} はディスク先端の半径方向速度、 h はディスク先端での液膜厚さ、 ρ は液密度、 R はディスク半径、 ω は回転ディスク角速度、 Q は原料液供給量を示す。

本実験条件におけるディスク面でのスラリー見かけ粘度を式(1)~(4)より算出すると、分散媒である水の粘度(0.8mPa・s)より下回る結果となった。この原因として北村らの研究がディスク回転数が500~1500rpm、剪断速度で表すと5.8×10²~1.7×10³ s⁻¹と本研究の条件7.0×10⁴~3.8×10⁵ s⁻¹に比べ低い剪断速度域で行われていることによると考えられる。一般に非ニュートン流体は、擬塑性流動域を挟んで低剪断速度域及び高剪断速度域でニュートン流動域が観察されるOstwald 流動パターンを示す。¹⁰⁾ そこで、本研究の条件は、

ニュートン流動性を示す高剪断速度域にあるとし、そこでの粘度を球状粒子の完全分散系スラリーのモデルである Mooney の式から求めた。¹¹⁾

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \exp\left(\frac{2.5\phi}{1-1.4\phi}\right) \quad \dots (5)$$

ここで μ_0 は分散媒の粘度である。

3.1.2 液滴平均径推算式

前項で述べたように(5)式より算出した粘度を、ニュートン流体ではあるが $4.3 \times 10^2 \sim 1.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ と広範囲の剪断速度域で成立する Friedman の式¹²⁾及び Fraser の式¹³⁾に適用した。Friedman の式を(6)式に、Fraser の式を(7)式に示す。

$$\frac{d_{vs}}{R} = 0.4 \left(\frac{\Gamma}{\rho NR^2}\right)^{0.6} \left(\frac{\mu}{\Gamma}\right)^{0.2} \left(\frac{\sigma \rho L}{\Gamma^2}\right)^{0.1} \quad \dots (6)$$

ここで、 d_{vs} は体面積平均径 (m), Γ は濡れ辺長についての質量速度 (kg/m·s), L は円周の濡れ長さ (m), ρ は液密度 (kg/m³), r はディスク半径 (m), μ は液粘度 (kg/m·s), σ は表面張力 (N/m), N はディスク回転数 (rps) を示す。

$$d_{vs} = 0.4 \times 10^4 \left(\frac{1}{N}\right)^{0.6} \left(\frac{1}{\rho}\right)^{0.5} \left(\frac{\mu Q}{D}\right)^{0.2} \left(\frac{\sigma}{L}\right)^{0.1} \quad \dots (7)$$

ここで、 d_{vs} は体面積平均径 (μm), Q は質量速度 (lb/hr), L は円周の濡れ長さ (ft), ρ は液密度 (lb/ft³), R はディスク直径 (ft), μ は液粘度 (cp), σ は表面張力 (dyn/cm), N はディスク回転数 (rpm) を示す。

また、参考として北村らの式による計算結果も示した。

$$\frac{d_{vs}}{R} = 1.6 \left(\frac{4\rho Q}{\pi\mu R}\right)^{0.26} \left(\frac{\mu}{\sqrt{\rho R\sigma}}\right)^{0.38} \left(\frac{\rho\omega^2 R^3}{\sigma}\right)^{-0.42} \quad \dots (8)$$

なお、体面積平均径は次式で表される。

$$d_{vs} = \frac{\sum(nd^3)}{\sum(nd^2)} \quad \dots (9)$$

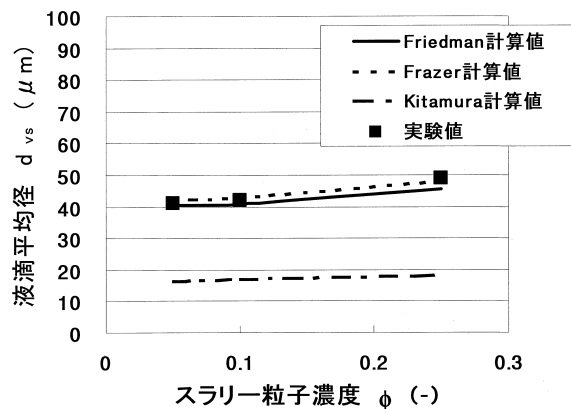


図2 スラリー粒子濃度と液滴平均径の関係

スラリー濃度変化による液滴平均径の変化を(6)~(8)式による計算結果と併に図2に示した。実験値とFriedmanの式及びFraserの式は適合性が高く、濃度の増大に伴い液滴平均径は大きくなった。これに対し、北村の式は実験値と大きな差が見られた。回転円盤による微粒化において、その機構は滴状分裂、繊維状分裂及び膜状分裂の三つの領域に分類される。¹⁴⁾ 滴状、繊維状、膜状と分裂領域が移行するに従い液滴は小さくなり、液滴径が均一化する。本研究の微粒化領域は繊維状分裂域にあり、Friedman及びFraserらの研究は三つの領域すべてを、北村らの研究は滴状から繊維状の領域を対象としている。そのため、本研究の液滴平均径測定結果はFriedmanの式及びFraserの式と適合し、北村の式とは一致しなかったと考えられる。

液滴平均径のディスク回転数による変化を図3に、スラリー供給量による変化を図4に示し、Fraserの式に比べ高剪断速度域で高い適合性が確認されているFriedmanの式と比較した。¹⁵⁾ 液滴平均径はディスク回転数の低下及びスラリー供給量の増大に伴い増加した。いずれの条件においても濃度変化と同様にFriedmanの式と良好に適合した。

以上より(5)式から求めたスラリー粘度が適切であることが示され、微粒化時の高剪断速度域においてはスラリーが完全分散系に近い挙動であることが推察された。

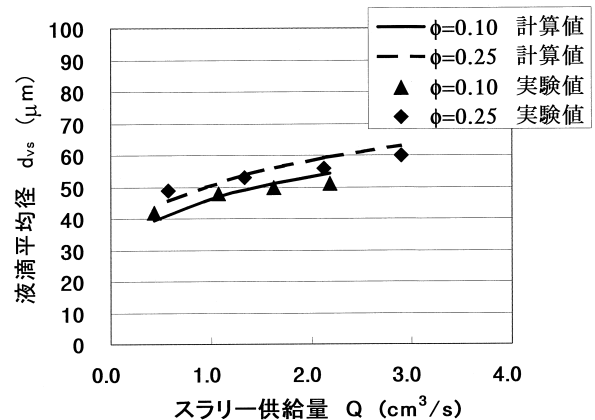


図3 スラリー供給量と液滴平均径の関係

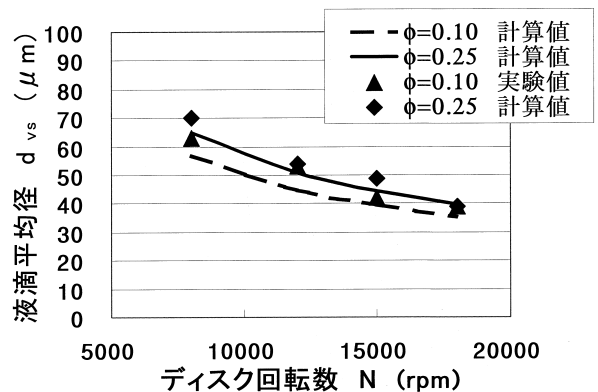


図4 ディスク回転数と液滴平均径の関係

3.2 顆 粒

3.2.1 顆粒平均径及び表面構造

スラリー粒子径，粒子濃度，ディスク回転数及び供給量を変化させたときの顆粒平均径と液滴平均径の変化をそれぞれ図5～8に示した。なお，粒子径変化のみ粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以上では顆粒強度が弱く，レーザー回折法での測定が困難だったため，画像処理により測定した。また，粒子径 $2.5\mu\text{m}$ ではほとんど顆粒が得られず，粒子径 $1.5\mu\text{m}$ においては顆粒が得られたものの，破壊した顆粒が多くみられ，顆粒径の測定は困難であった。図より顆粒平均径と液滴平均径の変化の傾向は一致しており，粒子濃度の増加，供給量の増加及びディスク回転数の減少に伴い顆粒平均径は増大し，粒子径の影響はほとんどみられなかった。

$\phi = 0.33$ において粒子径が $0.5\mu\text{m}$ の顆粒のSEM写真を図9に， $1.5\mu\text{m}$ の顆粒のSEM写真を図10に示した。粒子径が大きくなると破壊した顆粒が多くなる原因として，顆粒の大

きさが同じであれば，粒子径が増大すると顆粒中の粒子接触点数が減少し粒子強度が弱くなることが考えられる。

SEM写真から顆粒表面は二次元の最密充填構造である六方配列に近い構造をとることが確認された。また，破壊した顆粒の断面から，この濃度においては顆粒が中実球であり，層が剥離する様に壊れていることから，顆粒が層状構造をとっていることが推察された。さらに，図9と図10の比較より粒子径の増大に伴い顆粒表面は円滑となった。

$\phi = 0.33$ ， $d_p = 0.5\mu\text{m}$ の顆粒のSEM写真を図11に， $\phi = 0.05$ ， $d_p = 0.1\mu\text{m}$ の顆粒のSEM写真を図12に示した。粒子濃度が減少するにつれ，窪みをもった顆粒や中空(バルー

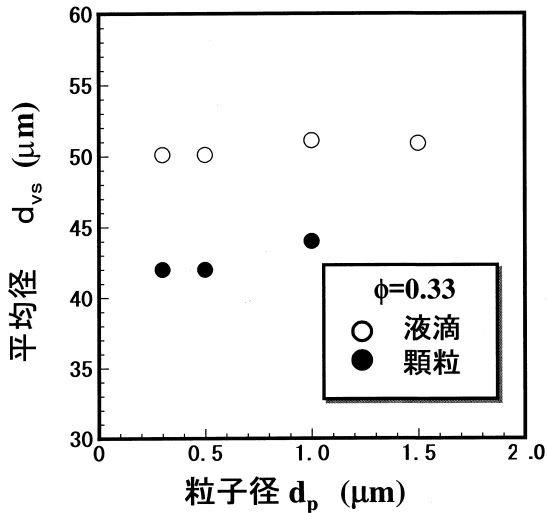


図5 スラリー粒子径と顆粒及び液滴平均径の関係

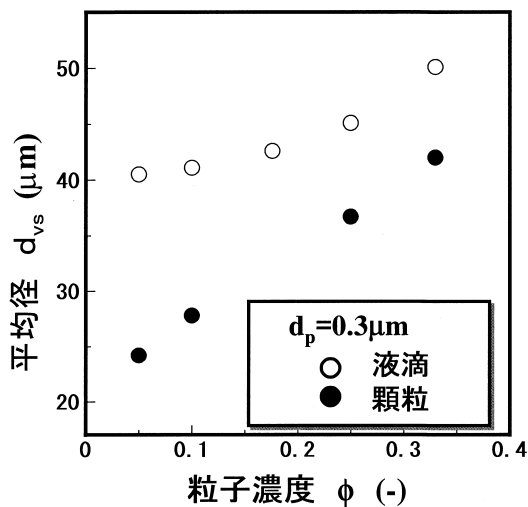


図6 スラリー粒子濃度と顆粒及び液滴平均径の関係

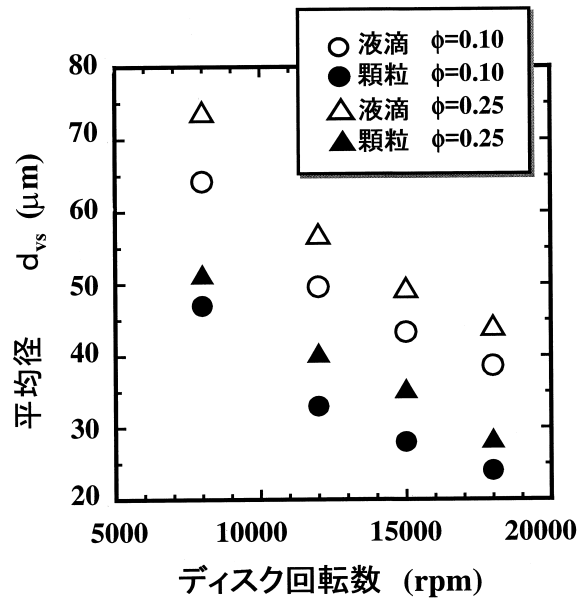


図7 ディスク回転数と顆粒及び液滴平均径の関係

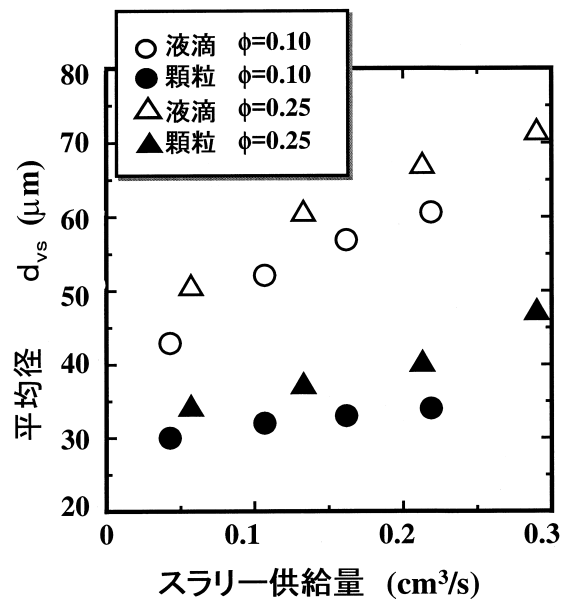


図8 スラリー供給量と顆粒及び液滴平均径の関係

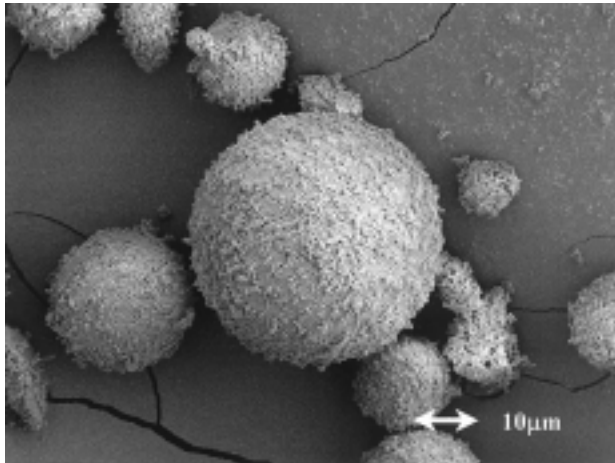


図9 粒子径 0.5 μm 粒子濃度 0.33 顆粒SEM 写真

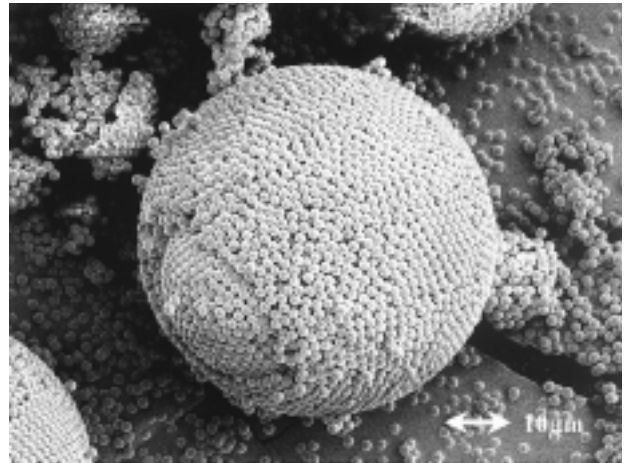


図10 粒子径 1.5 μm 粒子濃度 0.33 顆粒SEM 写真

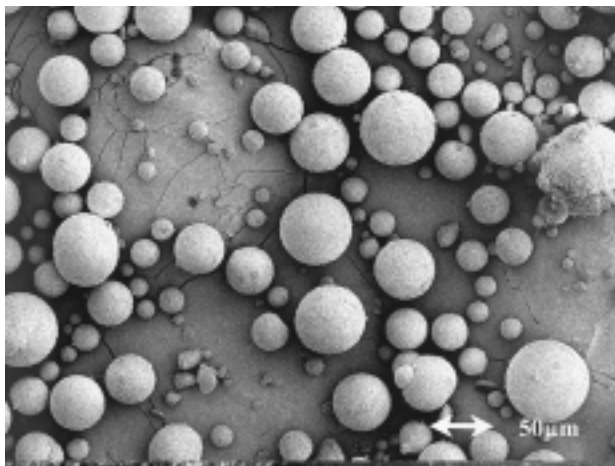


図11 粒子径 0.3 μm 粒子濃度 0.33 顆粒SEM 写真

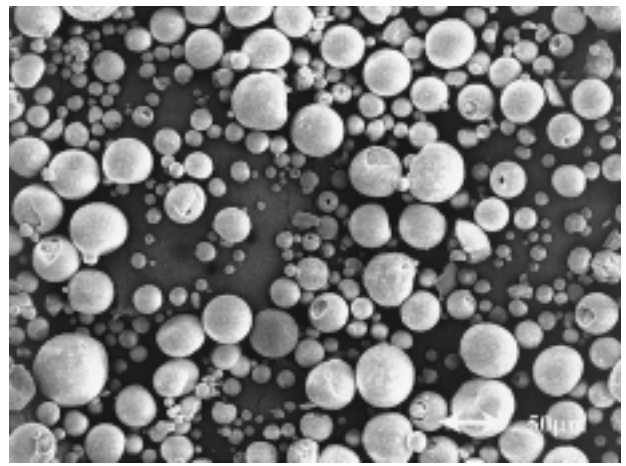


図12 粒子径 0.1 μm 粒子濃度 0.05 顆粒SEM 写真

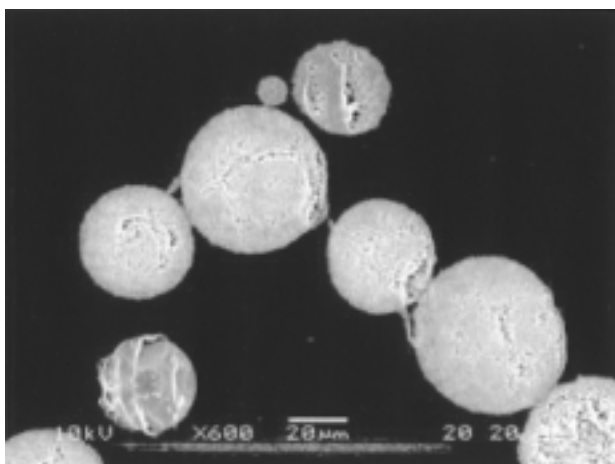


図13 粒子径 0.3 μm 粒子濃度 0.33 顆粒断面写真

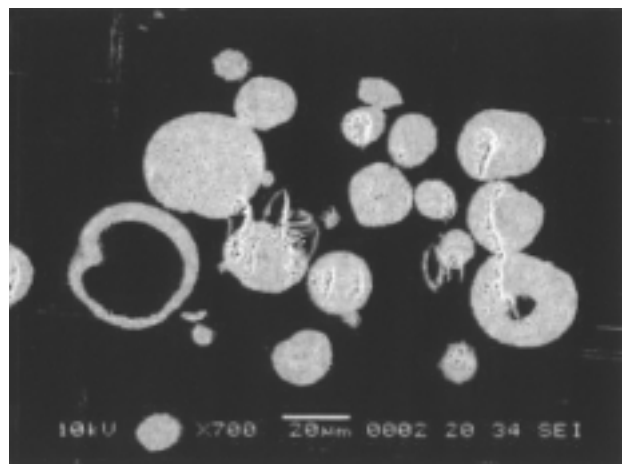


図14 粒子径 0.1 μm 粒子濃度 0.05 顆粒断面写真

ン) 状の顆粒が多く観察される様になり, その傾向は粒子径が小さくなるほど顕著となった。図13と図14に上記条件の顆粒断面写真を示した。バルーン状の顆粒は単核であり, $\phi = 0.33$ においては顆粒が中実球であることが確認された。

また, $d_p = 0.5 \mu\text{m}$ において $\phi = 0.33$ と $\phi = 0.05$ での顆粒

表面のSEM写真をそれぞれ図15と図16に示した。粒子濃度が低いほど顆粒表面が滑らかになっている。先述の粒子径変化の結果を合わせると粒子径が大きく、粒子濃度が低いほど、つまりスラリーの分散状態が良好なほど顆粒表面が滑らかになると考えられる。

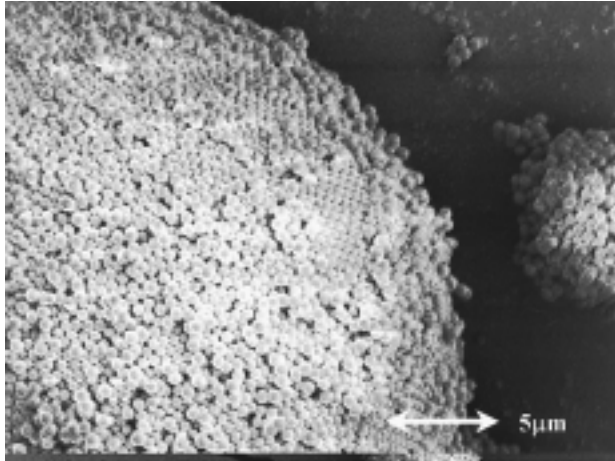


図15 粒子径 0.5 μm 粒子濃度 0.33 顆粒 SEM 写真

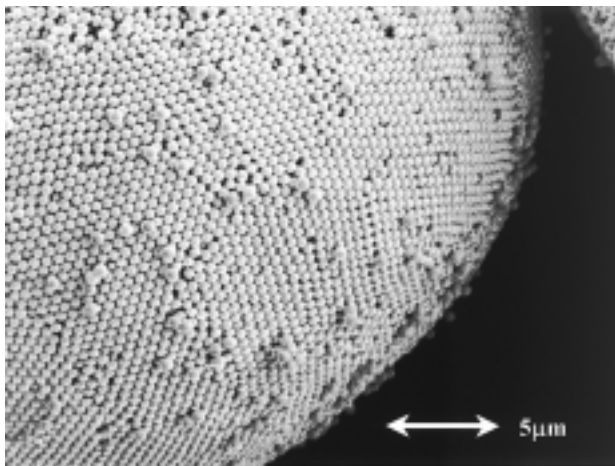


図16 粒子径 0.5 μm 粒子濃度 0.05 顆粒 SEM 写真

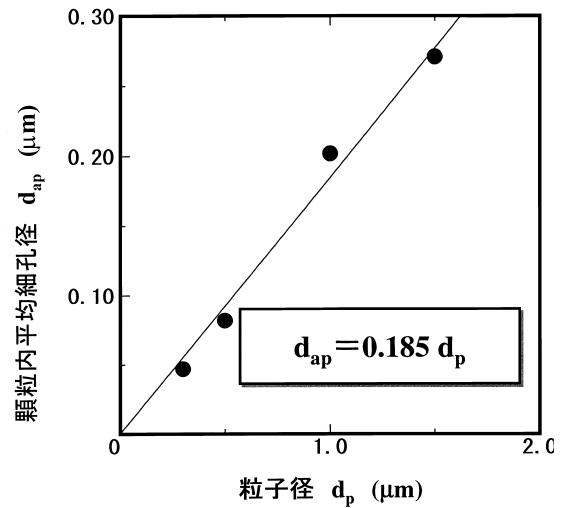


図17 粒子径と顆粒平均細孔径の関係

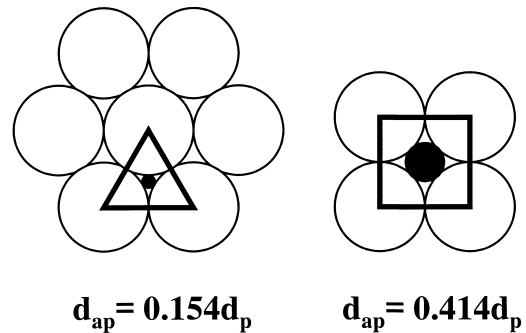


図18 粒子径と内接円の径との関係

3.2.2 顆粒内構造

図17に水銀ポロシメーターにより測定した顆粒内平均細孔径 d_{ap} を示した。 d_{ap} は粒子濃度や、供給量に影響を受けず粒子径によってのみ決定され、図中の一次式で示される様に粒子径の約18.5%であった。これは図18に示した様に同一粒子径 d_p の円が平面上に三角形の配列をした場合の細孔に内接する円の直径に著しく近く、これが顆粒の基本構造であることが推定された。このことは前項のSEMによる観察から顆粒表面が六方最密充填充填に近い構造であることから裏付けられる。

図19に $\phi = 0.33$ での粒子径による顆粒内空隙率 ϵ_g の変化を示した。図19より顆粒が中実球となる条件では粒子径の影響は受けず ϵ_g は約0.4であった。また、液滴径と顆粒径から求めた ϵ_g の計算値と実験値はほぼ一致した。図20に $d_p = 0.3\mu\text{m}$ における濃度変化による顆粒内空隙率 ϵ_g の変化を示した。測定結果は濃度によらず ϵ_g は約0.4であった。しかし、計算値は濃度の減少と共に ϵ_g が増加し、SEM観察から濃度の現象に伴いバルーン状の顆粒が多く見られる様になること

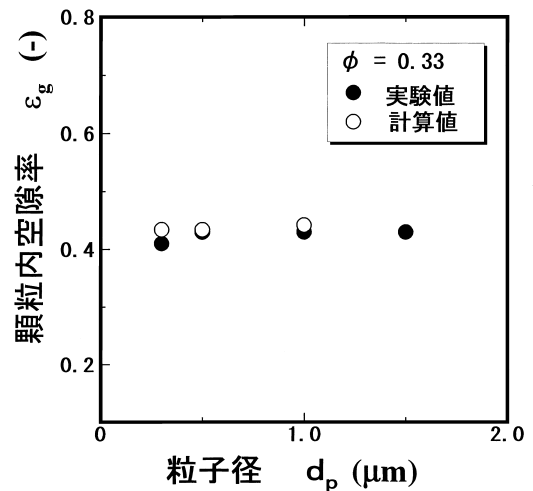


図19 粒子径と顆粒内空隙率の関係

と一致した。一方、水銀ポロシメーターによる顆粒内空隙率測定において、濃度変化に対し顆粒内空隙率が一定であった理由として、バルーン構造の顆粒が水銀ポロシメーターによる測定中に圧力に耐えきれず破壊され、結果として破片の空

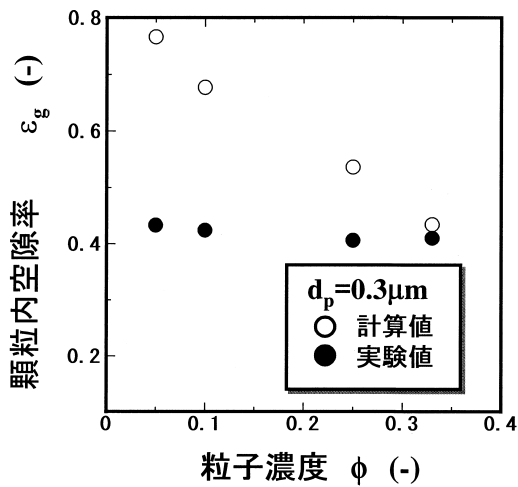


図20 粒子濃度と顆粒内空隙率の関係

空隙率を測定したためと考えられる。言い換えれば、顆粒の粒子充填部分の空隙率は約0.4であると推察される。

3.2.3 バルーンモデル

上記の実験結果より、顆粒の粒子充填部分は六方配列構造が層状に重なった正斜方構造をとっていると推定される。この正斜方構造をとる理由をバルーン構造の顆粒が生成されるモデル(バルーンモデル 図21)を基に以下に説明する。

噴霧により生じた液滴は、高剪断力下において粒子が液滴中に均一に分散している。まず、熱風と液滴が接触すると、表面からの水分蒸発が開始する。このとき、噴霧乾燥造粒法は水分の蒸発が非常に速いため、液滴内部の粒子の移動は起

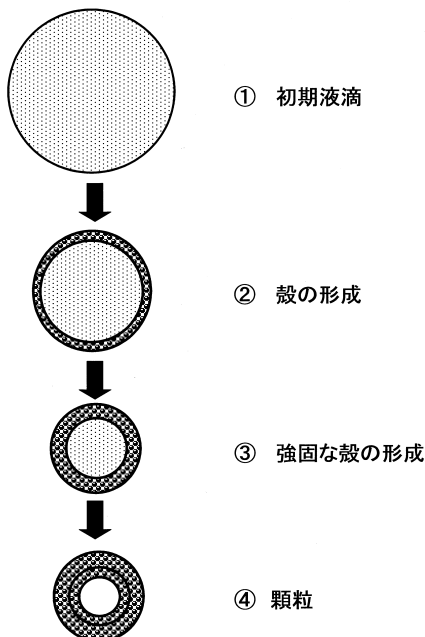


図21 噴霧乾燥造粒モデル(バルーンモデル)

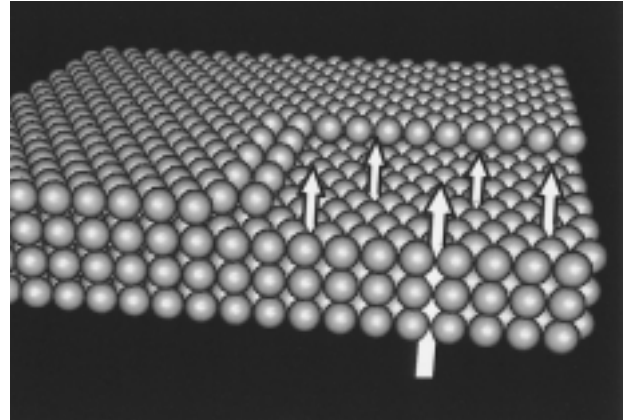


図22 正斜方構造と水分蒸発移動のモデル

きないものと仮定する。この条件下で、水分の蒸発により液滴径が減少し、液滴表面に粒子が現れる様になるが、その粒子は表面張力により内部に引き付けられ液滴表面に保持される。この様に乾燥が進行すると、液滴内部の半径方向の粒子体積濃度分布は、液滴の表面付近のみ高濃度となり、内部は初期粒子濃度に近いままである。さらに乾燥が進行すると、液滴表面に粒子の何層かからなる強固な殻が形成され顆粒径が決定される。この過程において粒子は表面張力により二次元では最密充填である六方配列をとるものの、中心から半径方向の三次元では急激な水分蒸発移動の通路確保のため正斜方構造をとるものと考えられる(図22)。殻の形成後、最終的には殻内部の粒子は乾燥時の流体移動に伴い殻の内側に附着し、単核の中空顆粒が形成される。

ここではバルーン構造の顆粒生成機構について考えたが、図23の破壊した中実球のSEM写真が示す様に、中実球の場合も造粒過程において殻が形成されると推察される。

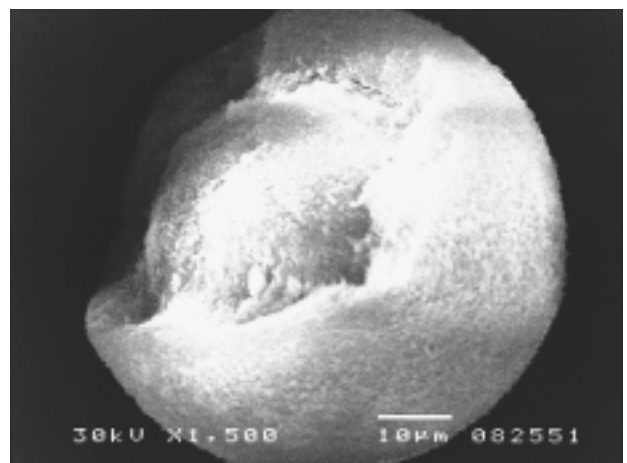


図23 粒径 0.3 µm 粒子濃度 0.33 破壊した顆粒断面 SEM 写真

4.まとめ

非ニュートン性スラリーの回転ディスクによる噴霧乾燥造粒において、微粒化時の液滴と調製される顆粒の構造について解析を行い、以下の結論を得た。

- (1) 本実験範囲において、球状粒子完全分散系モデルである Mooney の式を用いることにより溶液系の液滴平均径推算式をスラリー系に適用できる
- (2) スラリー濃度の増大、ディスク回転数の減少及び供給量の増大に伴い液滴及び顆粒径は大きくなる
- (3) スラリーの分散性が良好になることにより顆粒表面は円滑になる
- (4) スラリー粒子濃度の低下に伴い顆粒はバルーン構造をとり易く、この傾向は粒子径が小さいほど大きい
- (5) バルーン構造の顆粒は単核であり、殻は二次元最密充填構造である六方配列の層状構造である正斜方構造をとっている

今後はバルーンモデルを中実球まで発展させ、液滴径から顆粒径を推定するシミュレーションを行っていく予定である。

引用文献

- 1) W. R. Marshall: Atomization and Spray Drying, *American Institute of Chemical Engineers, Monograph Series No.2*, 68-73 (1954)
- 2) H. Hayashi, D.R.Heldman and T. I. Hedrick : Internal Friction of Nonfat Milk, *J. Dairy Science*, **52**, 1, 31-37 (1968)
- 3) J. Tsubaki, T. Hirose, K. Shiota, R. Utsumi and H. MORI : Dependence of Slurry Characteristics on Shape Forming Process of Spray-Dried Granulation, *J. of the Ceramic Society of Japan*, **106**, 12, 1210-1214 (1998)
- 4) E. Sizgek, J. R. Bartlett and M. P. Brungs: Production of Ceramic Microspheres by Sol-Gel and Spray-Drying Process, *World Congress on Particle Technology* 3, 1-9 (1999)
- 5) W. J. Walker Jr. and J. S. Reed: Influence of Slurry Parameters on the Characteristics of Spray-Dried Granules, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 7, 1711-1719 (1999)
- 6) 松嶋景一郎・蓑嶋裕典・内山智幸・尾谷賢：噴霧乾燥造粒法による湿式粒子設計技術，北海道立工業試験場報告，No 297，p99-109，(1998)
- 7) H. Minoshima, K. Matsushima, H. Liang, S. Komatsu and K. Shinohara : Evaluation of Droplet Size for Atomization of Suspensions by Spinning Disk at High-Shear Rate, *J. Ceram. Soc. Japan*, submitting
- 8) N. Yamada, H. Hirose, H. Ihara and T. Murayama : Atomization of Slurries Due to Pneumatic Nozzles, *Journal of Society of Powder Technology Japan*, **20**, 211-217 (1983)
- 9) 北村吉朗・井出州士郎・高橋照男：回転円盤による高粘性エマルションの微粒化，燃料協会誌，**70**，p1052-1059，(1991)
- 10) 後藤廉平・平井西夫・花井哲也：レオロジーとその応用，共立出版，p63-64，(1975)
- 11) M. Mooney : The Viscosity of A Concentrated Suspension of Spherical Particles, *Journal Colloid Society*, **6**, 162-170 (1950)
- 12) S. J. Friedman, F. A. Gluckert and W. R. Marshall, Jr. : Centrifugal Disk Atomization, *Chemical Engineering Progress*, **48**, 181-191 (1952)
- 13) R. P. Fraser and N. Dombrowski : Liquid Atomization in Chemical Engineering, *British Chemical Engineering*, **12**, 496-501 (1957)
- 14) 棚沢泰・宮阪芳喜・梅原正彦：回転円盤による液体の繊維化について，日本機会学会論文集，**25**，p897-905 (1959)
- 15) 持田隆・荻田嘉男：噴霧乾燥，科学装置，**13**，p36-46，(1971)