

噴霧乾燥造粒法による湿式粒子設計 ～原料スラリー物性が与える影響～

松嶋 景一郎、蓑嶋 裕典、内山 智幸
尾谷 賢

PACKING PROPERTIES OF PARTICLES GRANULATED BY SPRAY DRYING

— The Effect of Suspension Characteristics —

Keiichiroh MATSUSHIMA, Hironori MINOSHIMA
Tomoyuki UCHIYAMA, Masaru OTANI

抄 録

噴霧乾燥造粒法によって作製された顆粒体の充填特性に、原料スラリー物性が与える影響について考察した。スラリーの調整因子として、固形物の一次粒子径及び固形物濃度、pH 及び分散剤によりスラリーの分散性、バインダー添加により一次粒子間付着力を変化させた。SEM による顆粒体表面構造の観察から、顆粒体表面性状に顕著な差は見られず、表面構造は二次元最密充填である六方配列であった。一方、水銀ポロシメーターにより測定した顆粒体の空隙率が、固形物の一次粒子径、固形物濃度、pH 調整、分散剤の添加等に依存せず約 0.4 であった。これらより、顆粒体は規則的な正斜方充填構造をとっていると推定され、また顆粒体の細孔は一次粒子径によって制御されることが示された。これらの結果から、充填特性は、乾燥過程における水分の挙動に大きく影響されることが推察された。

1. はじめに

噴霧乾燥（スプレードライイング）法は、おもに食料品の乾燥法として発展し、染料、顔料の分野やセラミックス、医薬品といった分野にまでその応用範囲は拡大している^{1,2)}。スプレードライイング法をマイクロな造粒装置としてとらえた場合、得られる顆粒体の特性を制御することは重要な課題である。しかし、現在においても制御法の基礎的研究は確立しておらず、特にスラリー系の研究報告は溶液系に比べ少ない^{3,4)}。また、各分野の現場においても制御法及び評価法は、多くの場合、応用性に乏しい企業内でのノウハウでしかない。

顆粒体中における一次粒子の充填特性は、セラミックス及び食品等の分野において、粒子強度、溶解性、分散性といった製品特性に多大な影響を及ぼす因子である。ファインセラミックスの分野を例にとると、加圧成形による製造プロセス中にスプレードライヤーによる造粒工程を加え、作製された顆粒体を成形、焼結させることにより、焼結体の欠陥が小さくなり、高密度な製品が得られる。この場合、顆粒体の特性が焼結体の強度に反映されることから、原料スラリーの作製条件及び装置の操作条件などを選定し、顆粒体の制御を行う

ことが重要である。しかし、スラリー物性が顆粒体そのものに与える影響については、系統的な検討がなされていない^{5,6,7)}。

そこで本研究では、充填特性を制御する因子のうち、スラリー物性に起因する因子について実験考察を行った。

2. 実験

2.1 スラリーの作製及び評価

スラリー中の固形物の粒度分布による影響を無視するため、試料として市販の単一粒子径球状シリカ微粒子（（株）日本触媒、シーホスター KEP シリーズ）を用いた。

本試料を用いたスラリーの作製条件を以下に示した。

- (1) 固形物の粒子径を $0.3\ \mu\text{m}$ ～ $1.5\ \mu\text{m}$ の範囲で変化させた。
- (2) 固形物濃度を 5vol.%～33vol.% の範囲で変化させた。
- (3) pH を 6～10 の範囲で変化させた。
- (4) 最も粘度が低くなるように適当量の分散剤を添加した。
- (5) バインダーを添加した。添加量は 0.1wt.%～0.7wt.% の範囲で変化させた。

分散媒は蒸留水とし、(2) の作製条件以外は固形物濃度を 33vol.% に調整した。pH の調整にはアンモニア水を用いた。

分散剤は共重合型ポリカルボン酸系のアニオン系（サンプロコ（株），SN ディスパーサント 5034），とノニオン系（サンプロコ（株），ノプロスパーズ 44-C），及び低縮合のナフタレンスルホン酸ソーダホルマリン系（サンプロコ（株），ローマPW-40）の3種について実験した。また，バインダーはPVA（日本合成化学工業（株），ゴーセノールGH-20）を使用した。なお，添加量は固形物に対する重量％で示した。スラリー物性の評価として，スラリー粘度（精機工業研究所，B型粘度計ビスメトロンVG-A4型），ゼータ電位（マイクロメリテックス，電気泳動式ゼータ電位測定装置1202-02型），表面張力（協和科学（株），CBVP式表面張力計P型）を測定した。

2.2 実験装置及び方法

所定の条件で調製したスラリーを脱気後スプレードライヤー（坂本技研（株），DCTRS-3N型）で噴霧乾燥造粒した。図1にスプレードライイング法のフローを示した。本実験において噴霧は回転ディスクで行い，ディスク回転数を15000rpm，熱風温度は乾燥室入り口で200℃に調節し，その他風量やスラリーの供給量など，装置側の操作条件は全てのサンプルにおいて同一とした。

得られた顆粒体の粒度分布をレーザー回折式粒度分布測定装置マイクロトラック（日機装（株），SRA型）及び画像処理装置（ニレコ，LUZEX3U）により求めた。また，顆粒体の表面をSEM（日本電子（株），JSM-5800LV）により観察し，水銀ポロシメーター（FISONS INSTRUMENTS社，PASCAL140，440）により顆粒体内空隙率を測定した。

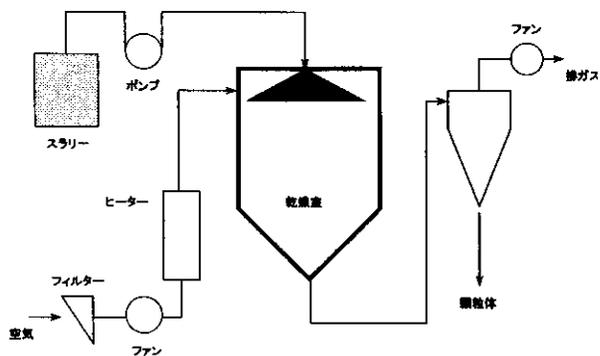


図1 スプレードライイング法のフロー

3. 結果及び考察

3.1 一次粒子径の影響

一次粒子径の変化による原料スラリーの粘度の影響を図2に示した。一次粒子径が大きいほどスラリー粘度は低くなった。スラリー濃度が一定にも関わらず一次粒子径によって粘度が変化することから，粒子が溶媒和を起こしていると考えられる。顆粒体平均粒径を図3に示した。レーザー回折法で

は測定中に粒子が崩壊してしまうことが認められたため，画像処理により測定を行った。一次粒子径が小さくなるにつれ，顆粒体平均粒径は小さくなる傾向が見られた。

顆粒体のSEM写真を図4に示した。顆粒体の表面性状はセラミックス加工などにおいて重要である顆粒体の流動性を制御する因子であるが，一次粒子径による顕著な差は見られず，表面の一次粒子の配列は，二次元最密充填である六方配列を示していた。一方，一次粒子径が大きくなるほど，壊れている顆粒体が多く見られた。これは一次粒子径が大きくなると顆粒体中の粒子の接触点数が少なくなり，顆粒体の強度が弱くなったためと考えられる。

図5は，水銀ポロシメーターにより測定した顆粒体細孔容積の測定結果である。細孔径のピークが8000nm付近にある分布は，顆粒体間の空隙に起因すると考えられる。よって顆粒体の空隙率 ϵ_g は，測定より得られた細孔容積から粒子間空隙を差し引いた V_g より，以下の式から求めた。

$$\epsilon_g = \frac{V_g}{V_g + \frac{1}{\rho_t}} \quad (1)$$

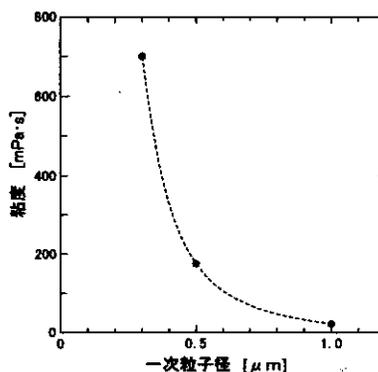


図2 一次粒子径調整による粘度変化

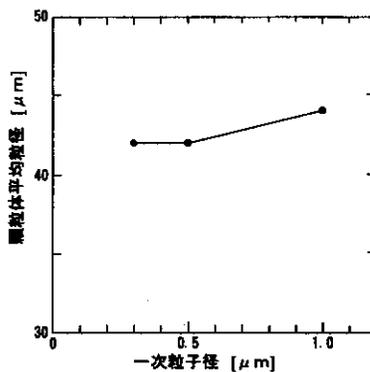


図3 一次粒子径調整による顆粒体平均粒径変化

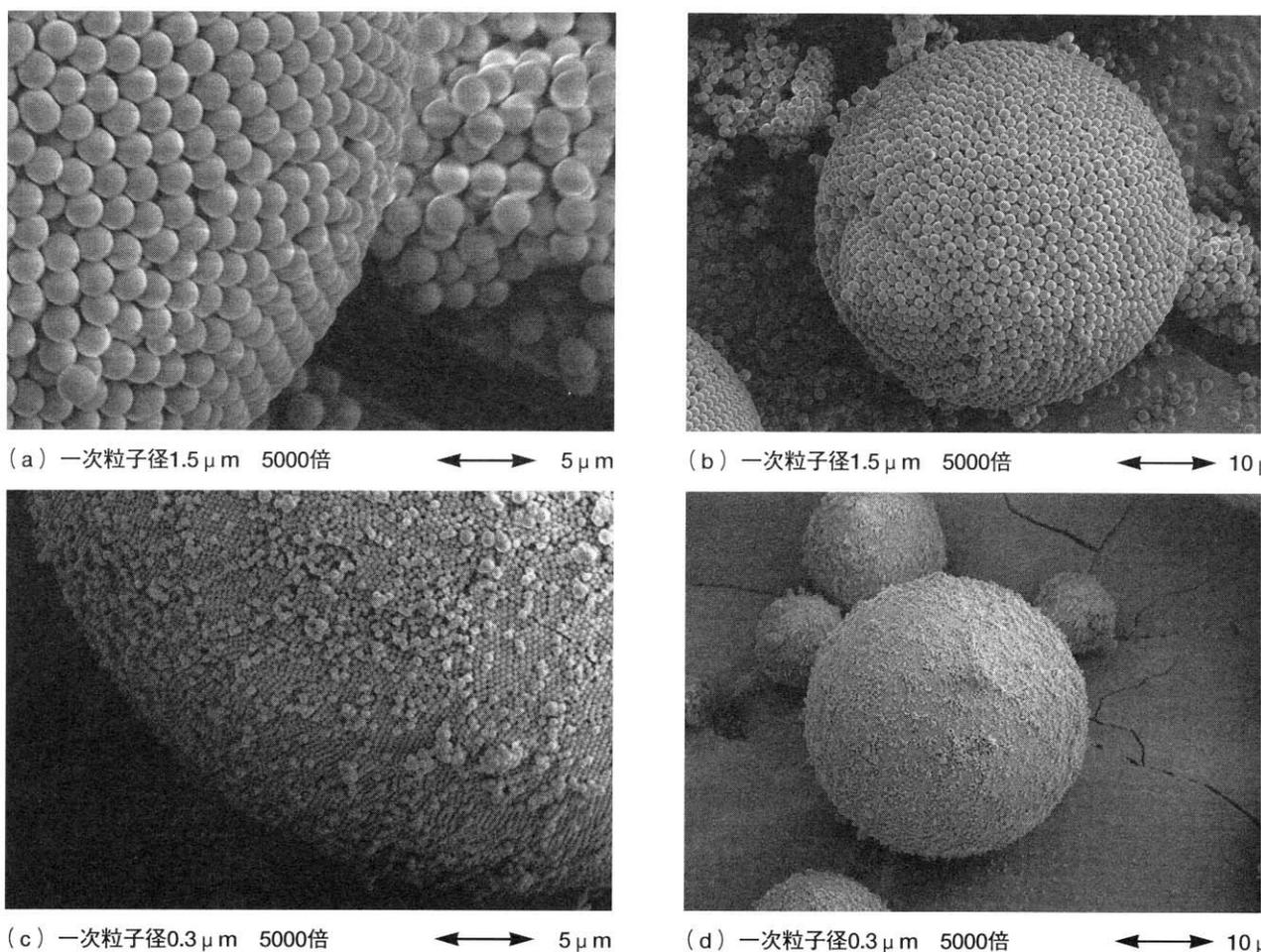


図4 一次粒子径調整による顆粒体SEM写真

ここで、 ρ_0 は本実験で用いたシリカ微粒子の真比重で、2である。

得られた ϵ_g を図6に示した。その結果、一次粒子径に依存せず、 ϵ_g は全て約0.4であった。また図7より、顆粒体の細孔分布は一次粒子径によって制御され、その最大度数細孔半径が一次粒子径の約20%付近にあることが示された。

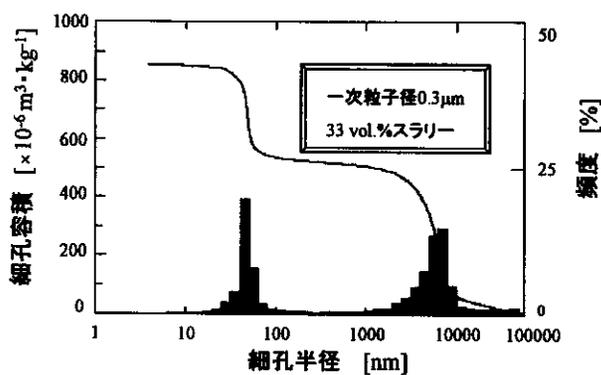


図5 水銀ポロメーターにより測定した顆粒体の細孔分布

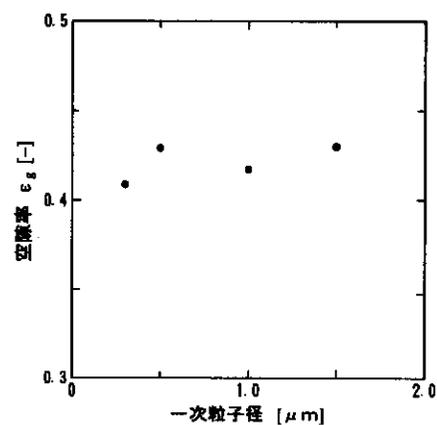


図6 一次粒子径調整による顆粒体空隙率変化

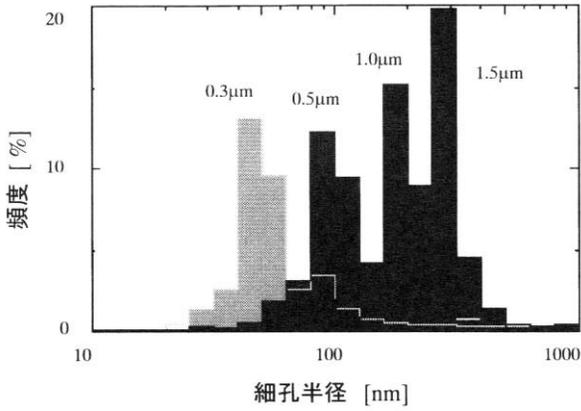


図7 一次粒子径調整による顆粒体細孔分布の変化

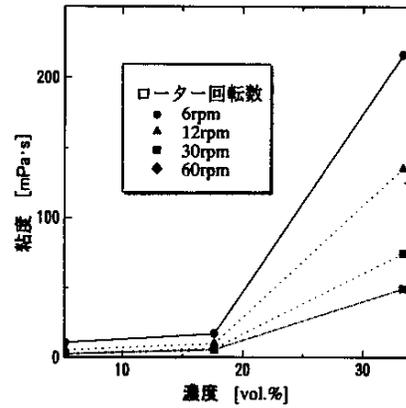


図8 一次粒子径0.5 μmスラリーの固形物濃度調整による粘度変化

3.2 固形物濃度の影響

固形物濃度変化によるスラリー粘度の影響を図8に示した。固形物濃度が低くなるほどスラリー粘度は小さくなった。また、粘度計のローターの回転数が速くなるほど、すなわち剪断力が大きくなるほど粘度が小さくなることから、原料スラリーは剪断力によって粘度が変化する非ニュートン流体であり、剪断力が大きくなるほど濃度変化による粘度の影響は減少した。顆粒体平均粒径を図9に示した。ここで一次粒子径が0.1 μmの顆粒体は、レーザー回折法で粒度分布を測定した。顆粒体の平均粒径は、固形物濃度が低くなるにつれ減少する傾向を示すが、一次粒子径が0.5 μmの場合、33 vol.%と17 vol.%との差は微かであった。

固形物濃度変化による顆粒体のSEM写真を図10に示した。顆粒体表面構造は、どの条件においても六方配列であった。一方、一次粒子径0.5 μmの顆粒体は固形物濃度を低くするほど、顆粒体表面が滑らかになる傾向が見られた。また、固形物濃度が33 vol.%のときには顆粒体はほぼ球形であったが、固形物濃度が低くなると、クレーターを持った顆粒体やいびつな顆粒体が顕著に観察された。一次粒子径が0.1 μmの顆粒体では特にクレーターを持った粒子やいびつな粒子が多く見られ、固形物濃度が5 vol.%のときには、破裂（バースト）している顆粒体も多く見られた。

顆粒体空隙率を図11に示した。顆粒体空隙率 ϵ_g は固形物濃度が低くなるにつれ減少する傾向にあり、その影響は低濃度側では一次粒子径が小さいほど大きくあらわれた。一方、顆粒体の細孔分布は固形物濃度の影響を受けず、その最大度数細孔半径は一次粒子径の約20%付近にみられた。

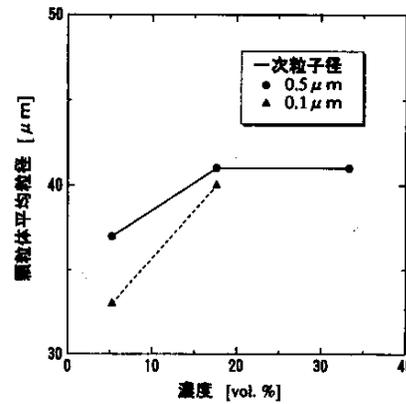


図9 固形物濃度調整による顆粒体平均粒径変化

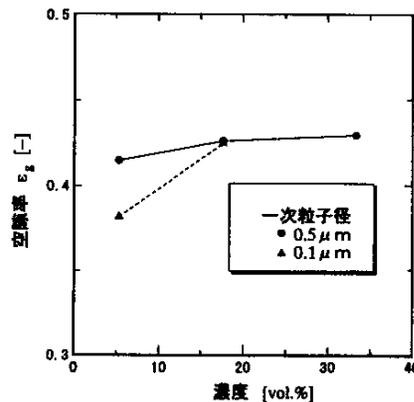
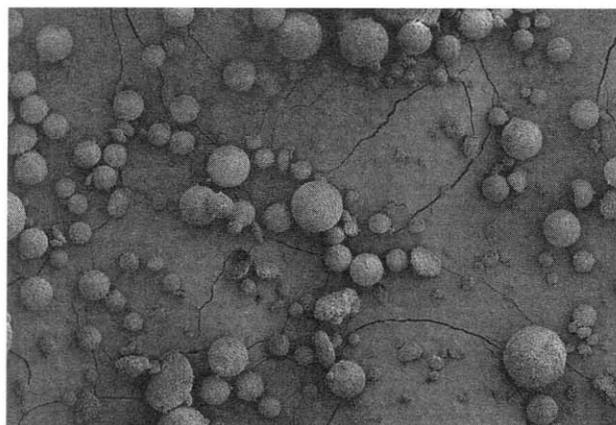
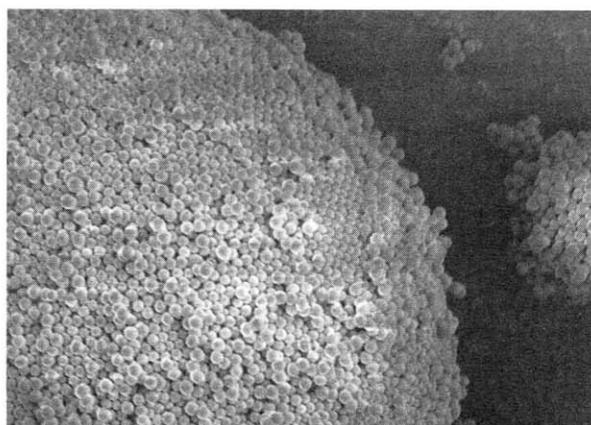


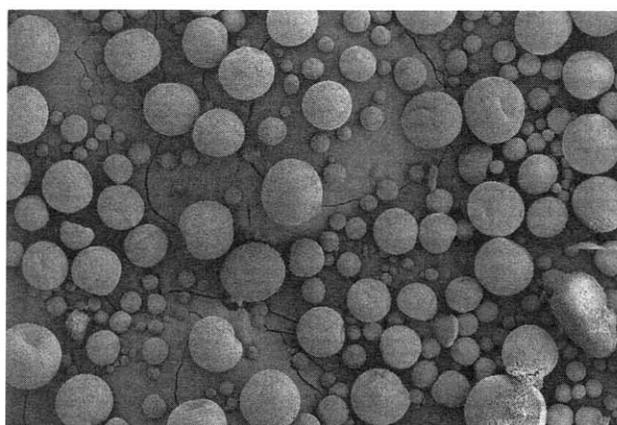
図11 固形物濃度調整による顆粒体空隙率変化



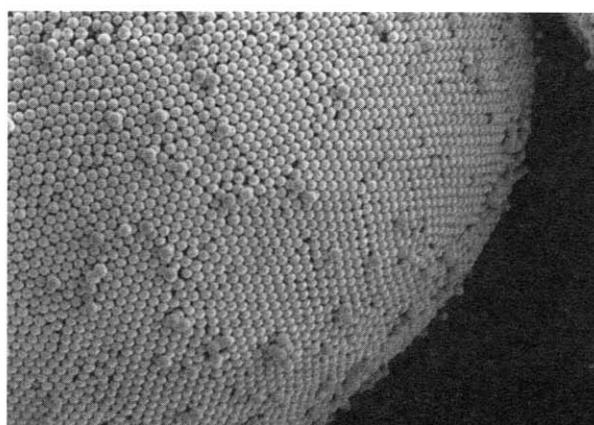
(a) 一次粒子径0.5 μm 固形物濃度33vol.% 300倍 ↔ 50 μm



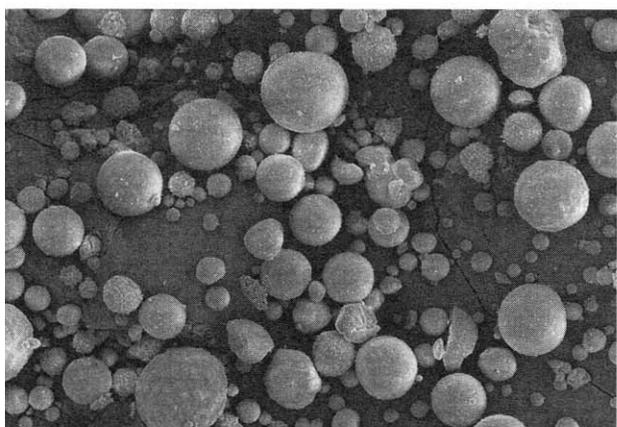
(b) 一次粒子径0.5 μm 固形物濃度33vol.% 5000倍 ↔ 5 μm



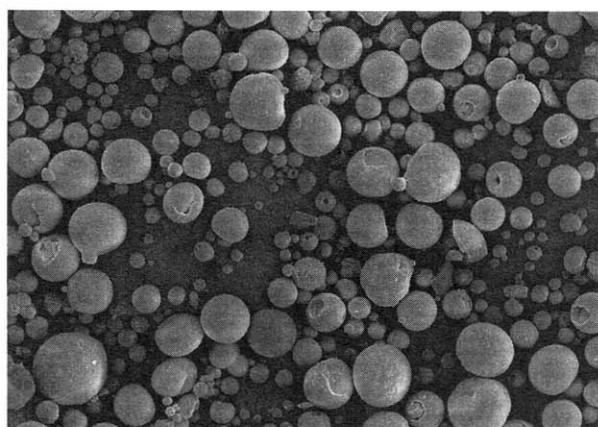
(c) 一次粒子径0.5 μm 固形物濃度5vol.% 300倍 ↔ 50 μm



(d) 一次粒子径0.5 μm 固形物濃度5vol.% 5000倍 ↔ 5 μm



(e) 一次粒子径0.1 μm 固形物濃度17vol.% 300倍 ↔ 50 μm



(f) 一次粒子径0.1 μm 固形物濃度5vol.% 300倍 ↔ 50 μm

図10 固形物濃度調整による顆粒体SEM写真

3.3 pHの影響

pH調整によるスラリーの粘度変化を図12に示した。原料スラリーは、pHが高いほど粘度が小さくなり、一次粒子径が大きいほどその影響が小さいという結果が得られた。ゼータ電位変化を図13に示した。原料スラリーは、pHが高いほどゼータ電位の絶対値が大きくなっており、これと粘度の測定結果からスラリー中の固形物の分散状態はpHが高いほど良好であると考えられる。また、一方、図14に示されているように、pHが高くなるにつれ表面張力が低下した。

画像処理より求めた顆粒体平均粒径を図15に示した。pHが高くなると、顆粒体平均粒径はわずかながら小さくなるという傾向が得られた。

顆粒体のSEM写真を図16に示した。一次粒子径が0.5 μm の顆粒体は、原料スラリーのpHが高くなると表面が滑らかになる傾向が見られたが、その他は、原料スラリーのpH変化に対して顆粒体表面に顕著な変化は見られなかった。また、表面構造はどれも六方配列を示していた。

顆粒体空隙率を図17に示した。顆粒体空隙 ϵ_g は、pHが高くなると傾向としてわずかに減少した。顆粒体の細孔分布はpHを変化させても違いが見られず、最大度数細孔半径は一次粒子径の約20%付近であった。

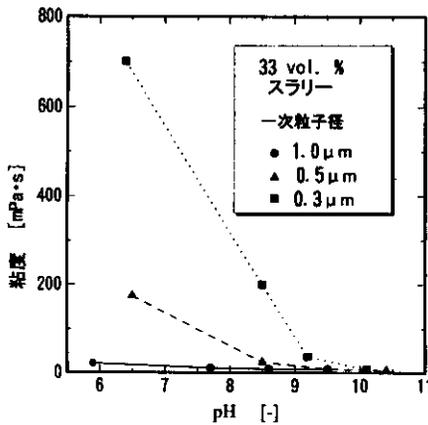


図12 pH調整による粘度変化

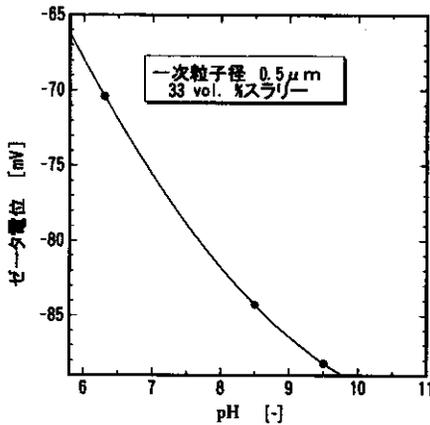


図13 pH調整によるゼータ電位変化

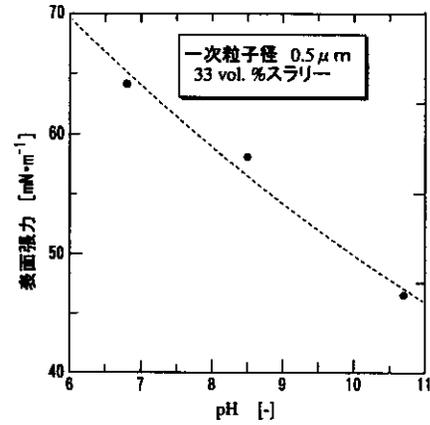


図14 pH調整による表面張力変化

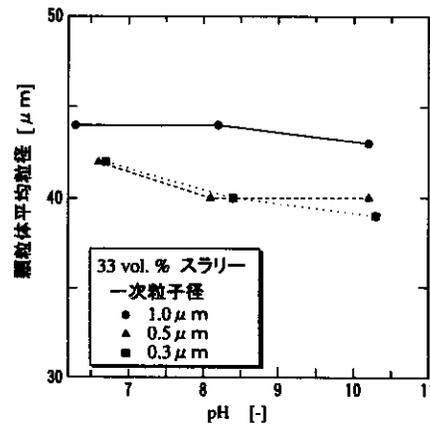


図15 pH調整による顆粒体平均粒径変化

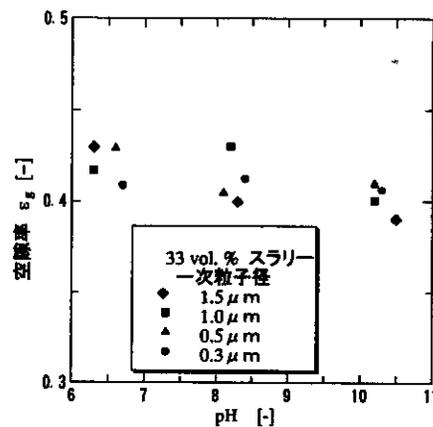


図17 pH調整による空隙率変化

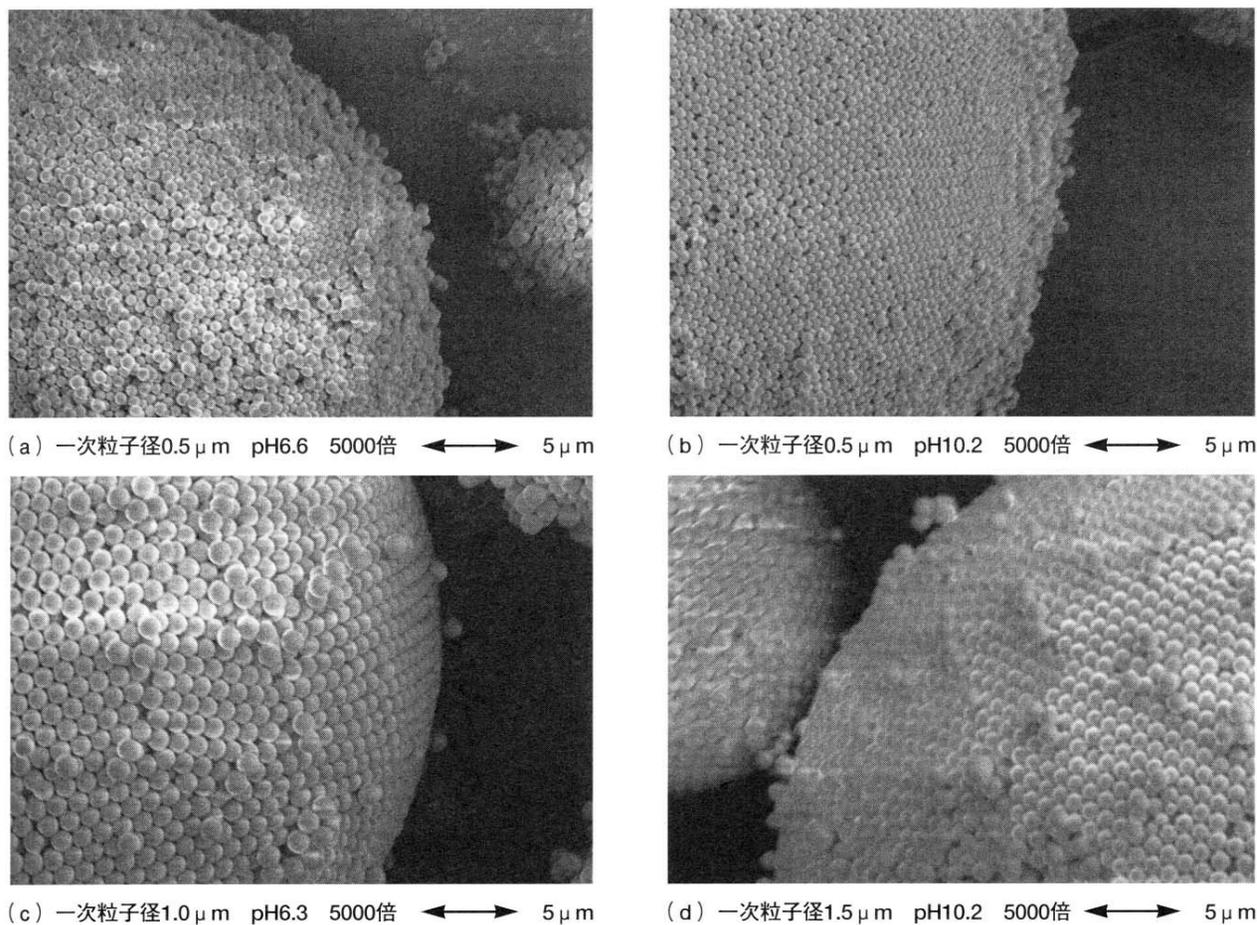


図16 pH調整による顆粒体SEM写真

3.4 分散剤の影響

分散剤の添加量に対するスラリーの粘度変化を図18に示した。ここで、添加量は固形物に対する重量%で示した。図18からスラリーの粘度が最も低くなる量の分散剤を添加し、噴霧造粒試験を行った。

得られた顆粒体のSEM写真を図19に示した。分散剤によりスラリーの分散性を良好にすると、顆粒体表面は無添加の場合と比べ滑らかになり、その効果はノニオン系の分散剤の方がアニオン系の分散剤より顕著に見られた。一方、表面構造は分散剤を加えても変化が見られず、立方配列であった。また、水銀ポロシメーターにより測定した顆粒体空隙率は、共重合型ポリカルボン酸系のアニオン系及びノニオン系の分散剤を加えたとき、それぞれ0.408及び0.406、ナフタレンスルホン酸ソーダホルマリン系分散剤を加えたとき0.416と、分散剤の種類による違いはわずかであった。しかし、無添加のときの顆粒体空隙率0.429と比較すると分散剤の添加により空隙率は減少した。一方、顆粒体の細孔分布は分散剤の種類による違いは見られず、無添加のときと同じく最大度数細孔半径は一次粒子径の約20%に相当する100nm付近であった。

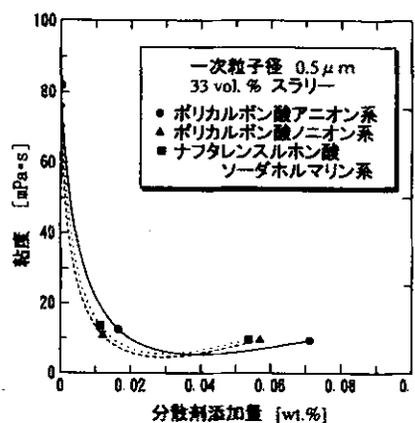


図18 分散剤添加量に対する粘度変化

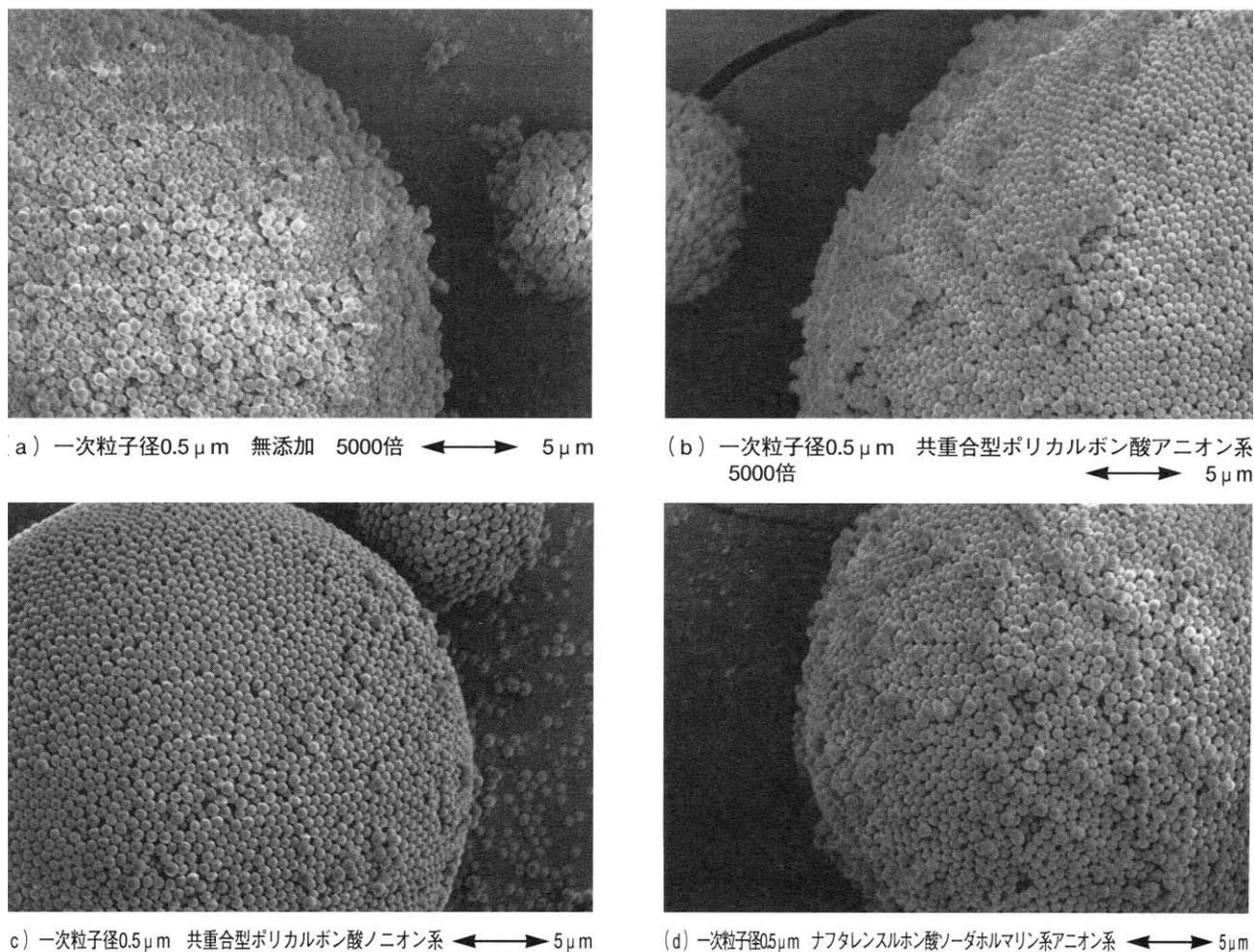


図19 分散剤添加調整による顆粒体SEM写真

3.5 バインダーの影響

PVAの添加によるスラリーの粘度変化及び表面張力の変化をそれぞれ図20及び図21に示した。高分子がスラリーの安定性に与える影響は非常に複雑である。高分子の添加量が粒子の飽和吸着量より十分小さいとき、高分子の架橋により粒子は凝集する。添加量を増加させると高分子が粒子表面に飽和吸着し一様な吸着層を形成する。このとき、吸着層の特性により分散または凝集がおこる。さらに高分子の添加量が増加し粒子に吸着できない高分子が多量になると、まず凝集がおこるがさらに添加量を増やすと分散するようになる⁸⁾。本実験においてもスラリー粘度は、固形分に対しPVA添加量が0.3wt.%までは増加し、その後添加量とともに減少し、0.5wt.%から再び増加した。また、剪断力が大きくなるほどPVA添加による影響が小さくなった。一方、表面張力は添加量増大とともに低下した。

レーザー回折法により求めた顆粒体平均粒径を図22に示した。PVA添加量による顆粒体平均粒径の変化に傾向は見られなかった。

PVA添加量を変化させたときの顆粒体のSEM写真を図23に示した。顆粒体表面の状態は上述までの条件変化と同様に

添加量の影響を受けず、表面構造は六方配列をであったが、添加量の増加とともにクレーターをもつ粒子やバーストしている粒子が顕著に観察された。

顆粒体空隙率を図24に示した。PVA添加量の増加に伴って、空隙率 ϵ_g は大きくなった。一方、PVAの添加量の変化に対しても細孔分布への影響は観察されず、最大度数細孔半径は一次粒子径の約20%付近であった。

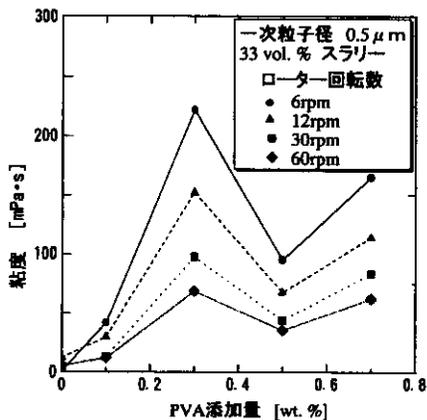


図20 PVA添加量調整による粘度変化

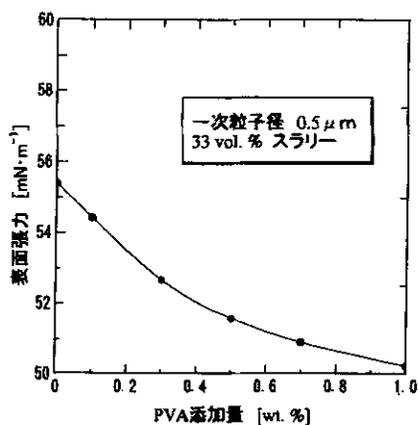


図21 PVA添加量調整による表面張力変化

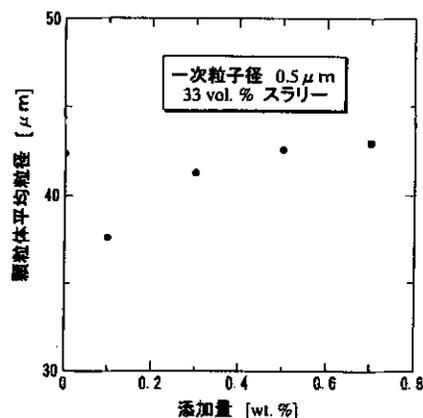
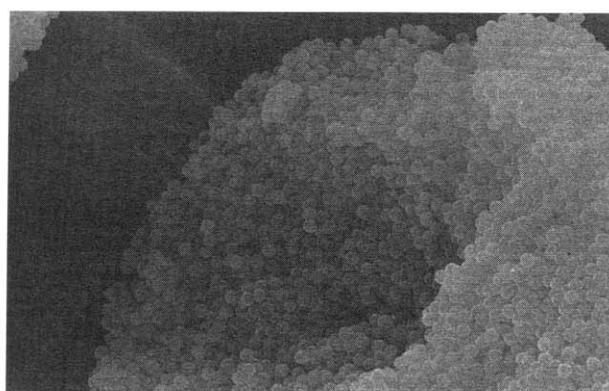
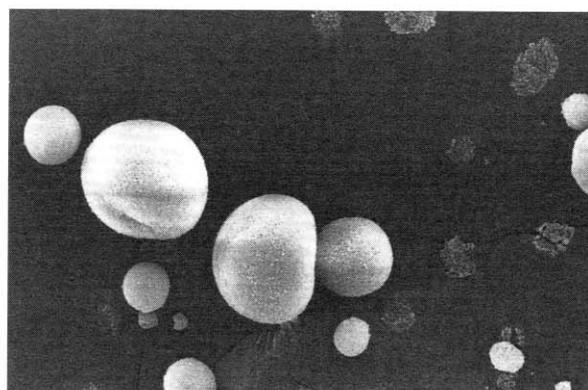


図22 PVA添加量調整による顆粒体平均粒径変化



(a) 一次粒子径0.5μm PVA添加量 0.7wt.% 5000倍 ←→ 5μm



(b) 一次粒子径0.5μm PVA添加量 0.7wt.% 5000倍 ←→ 10μm

図23 PVA添加量調整による顆粒体SEM写真

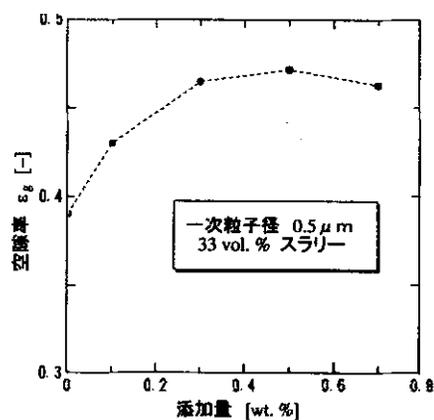


図24 PVA添加量調整による顆粒体空隙率変化

3.6 顆粒体の充填特性と造粒機構

顆粒体の一次粒子が単一粒子径の場合、最密充填構造としての空隙率は $\epsilon_g = 0.26$ となり、また ϵ_g の結果より、ある程度の充填構造の推察ができる。一次粒子径、固形物濃度及び pH 変化において顆粒体の空隙率が約 0.4 で、かつ表面構造が六方充填であることから、顆粒体が規則的な正斜方 (ortho-rhombic) 充填構造をとっていると推定される (図 25)。このことは、一次粒子径が大きくなると、層が剥離す

るように壊れている顆粒体が見られることから推察される。

以上のことをふまえて、噴霧乾燥造粒法における造粒機構について考察を行った。

まず、ディスクの剪断力によって液滴が生成する。このとき液滴径は、次式により求められる⁹⁾。

$$\frac{d}{R} = 1.6Re^{0.6}Z_R^{0.38}We^{-0.42} \quad (2)$$

d: 液滴径 [m], R: ディスク半径 [m]

ここで、Re, Z_R , W_e はそれぞれ次式で与えられる。

$$Re = \frac{4\rho Q}{\pi\mu R} \quad (3)$$

$$Z_R = \frac{\mu}{(\rho R \sigma)^{0.5}} \quad (4)$$

$$We = \frac{\rho \omega^2 R^3}{\sigma} \quad (5)$$

ρ : 密度 [kg・m⁻³], Q : 供給流量 [m³・S⁻¹], μ : 粘度 [Pa・S],

σ : 表面張力 [N・m⁻¹],

ω : ディスク回転角速度 [S⁻¹]

上式からわかるように、操作条件が一定の場合、液滴径は、スラリーの粘度及び表面張力によって決定される。つまり、液滴が生成する過程においても固形物が均一に分散しているとすると、空隙率に変化がなければ粘度及び表面張力の変化によって顆粒体の平均粒径は影響を受けることになる。しかし、一次粒子径、固形物濃度及び pH を変化させても、顆粒体平均粒径に顕著な差は見られなかった。この原因は以下の様に考えられる。原料スラリーは非ニュートン流体であり、剪断応力が増大するに従って粘度変化が小さくなっている。よって、15000rpm という高速で回転しているディスクから受ける高剪断力下では、上記条件においてスラリーの粘度はほとんど差がないと考えられる。表面張力は、pH が高くなると減少する傾向にあるが、式 (2) よりその変化量が与える影響は小さく、そのため平均粒径に顕著な差が見られなかったと推察される。また、濃度による平均粒径の影響が見られたことから、液滴生成過程において液滴に固形物の偏在はなく、均一に分散していることが裏付けられる。一方、バインダーの添加量増加によって ϵ_g は増加するが、それとともに表面張力が低下することから、バインダーの添加量変化による顆粒体平均径の変化に傾向が見られなかったと考えられる。

次に造粒機構の第二段階として、乾燥が液滴表面から始まる。それと同時に液滴内部の水分が表面へ移動し、液滴径は収縮し続ける。このとき粒子は液滴内部に移動し、互いに表面張力により接触し始める。その後限界含水率に達したとき、表面への水分移動速度が低下し、表面が乾き始め温度が上昇する。

この段階において、水分が最短距離で移動、蒸発しようとするのが正斜方構造をとっている理由と考えられる。一次粒子径、固形物濃度及び pH 調整により水及び粒子の移動を妨げる因子である粘度を変化させたが、一次粒子が球状の単一粒子径であったため一次粒子間のアンカー力が弱く、本実験の乾燥条件における水分の移動、蒸発力の影響が勝り、顆粒体の充填構造に顕著な差がなく、 ϵ_g が全て 0.4 であったと推察される。一次粒子が 0.1 μ m の顆粒体に破裂しているのが見られたのは、一次粒子径が小さくなったことにより細孔径が小さくなり、水分が移動しにくくなったため水分の移動、蒸発力によって破裂したと推定される。また、濃度が小さくなるとクレーターを持った顆粒体が見られるようにな

る原因は、濃度の減少とともに恒率乾燥期間の水分の移動及び蒸発量が増加したためと推察できる。

バインダー添加量の増加に従って空隙率が大きくなり、クレーターを持った粒子や崩壊している粒子が見られるようになった原因は、以下のように考えられる。乾燥に伴い分散媒中の PVA 濃度は上昇する。そのため、分散媒自身の粘度は大きくなり、かつ一次粒子間の付着力が増加したために、水分が移動しにくくなり、水分の移動、蒸発によって破裂が生じたと考えられる。

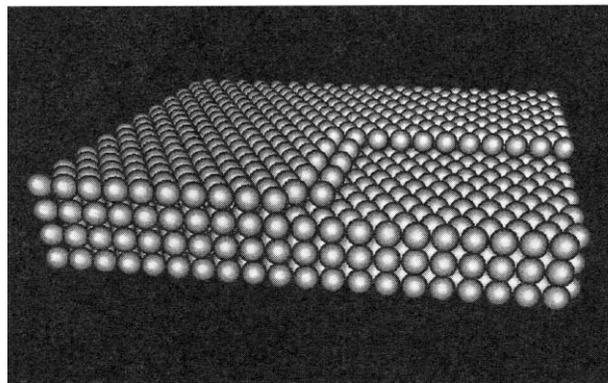


図25 正斜方構造のモデル

4. まとめ

スプレードライヤーにより造粒した顆粒体について、その充填特性を制御するスラリー物性に起因する因子及び造粒機構のモデルについて実験考察を行い、以下の結論を得た。

- (1) 本実験の乾燥条件においては、一次粒子径、固形物濃度及び pH 調整といったスラリー物性変化によらず、顆粒体空隙率は約 0.4 を示し、正斜方構造をとっていると推定される。
- (2) 顆粒体の細孔は一次粒子径の大きさによって制御される。
- (3) スラリーの固形物濃度が小さくなると、球状からいびつな形をした顆粒体や、クレーターを持ったものあるいはバーストした顆粒体が増加する。
- (4) バインダーの添加により、顆粒体の空隙率は大きくなる。
- (5) 顆粒体の充填特性は、乾燥造粒過程における水分の移動、蒸発力および、一次粒子間の付着力、アンカー力によって決定される。

今後、顆粒体の充填特性について、造粒過程における水分の移動、蒸発が支配的と考えられることから、装置例の条件を操作し乾燥条件を変化させたときの影響や、一次粒子と分散媒との濡れ性の影響などについて研究を続ける予定である。

参考文献

- 1) 林弘通, 化学工学, **36**, 132 (1972)
- 2) M.Sofue, Y.Ueda, M.Yamamoto, T.Yamazaki and T.Manabe, *J.Soc.Powder Technol.Japan*, **34**, 241 (1997)
- 3) Kim, K.Y. and W.R.Marshall, *A.I.Ch.E. journal*, **17**, 575 (1971)
- 4) D.H.Charlesworth and W.R.Marshall, *A.I. Ch.E. journal*, **6**, 9 (1960)
- 5) M.Naito, Y.Hukuda, N.Yoshikawa, H.Kamiya and J.Tsubaki, *J.Soc.Powder Technol.Japan*, **32**, 617 (1995)
- 6) 神谷秀博, 粉体と工業, **26**, 41 (1994)
- 7) 森英利, 原井智昭, 飯田典孝, 浅井信義, 中村正秋, 外山茂樹, 粉体工学会秋期研究発表会講演要旨集 (1993)
- 8) 粉体工学会, 粉体工学便覧, 119, 日刊工業新聞社 (1998)
- 9) 北村吉朗, 井出州士郎, 高橋照男, 燃料協会誌, **70**, 1052 (1991)