

学 位 論 文 題 名

分散系スラリーの噴霧乾燥造粒機構に関する研究

学位論文内容の要旨

噴霧乾燥造粒は、粉体の乾燥のみならず造粒物に各種の特性を付与でき、大量生産にも適することから、食品、セラミックス、顔料、超硬物、電子部品など多くの産業分野で用いられている。とくに、近年のファインセラミックス産業の進展に伴い、その重要性は増しており、調製される顆粒特性と各種操作因子との関連性に関する研究が多く報告されている。しかし、顆粒特性には、原料であるスラリー物性や運転条件など様々な因子が影響を及ぼし、また、噴霧造粒現象は熱移動と物質移動を伴うことから極めて複雑である。このため、既往の研究は、現実的な顆粒特性と操作因子の定性的な評価に近いものに留まっており、基礎的な造粒機構に関する研究は見受けられない。従って、噴霧乾燥造粒を用いている各企業では、試行錯誤により運転条件を模索しているのが現状であり、基礎的な機構に基づく操作因子の理解が不足しているものと考えられる。

そこで、本研究では、この複雑な噴霧乾燥造粒機構の解明の糸口とし、できるだけ中実な顆粒を得るため、極力、簡略化した造粒モデルの構築を試みた。まず、スラリーは粒子の分散や凝集に基づく非 Newton 流体であることが多いためスラリー性状が複雑化するので、本研究では分散系スラリーに限定した。ただし、非 Newton 性スラリーであっても、噴霧微粒化の際の高い剪断速度で分散状態にあるものを含むものとした。また、スラリーには、バインダなどの溶解成分を一切含まないものとし、乾燥造粒過程での液体物性に変化が生じないものとした。さらに、解析を容易にするため、液滴表面に形成する粒子層が液体透過に対して非圧縮性が仮定でき、比較的一次粒子径が大きく乾燥性の良好なスラリーに限定した。

本論文では、まず基本となる、スラリーが回転ディスクにより噴霧微粒化される際の液滴径の推定に関する検討を行った。種々の条件での噴霧液滴径を実測し、溶液系に対する既往の実験式と比較検討した。その結果、微粒化の際の高い剪断速度におけるスラリーの粘度を用いることにより、溶液系に対する Friedman の式(1952)がスラリー系にも十分適用できることを明らかにした。

次に、このスラリーから成る液滴が乾燥造粒する機構について、基礎的な視点から熱移動、物質移動を考慮した造粒モデルを提案した。この基礎モデルを用い、各因子が顆粒特性に与える影響を数値計算によるシミュレーションから解析した。その結果、一次粒子径が大きい場合には緻密な中実顆粒を形成し、また、所定のスラリー濃度で中実顆粒を得るためには、可能な限り初期液滴を小さくし乾燥温度を低くすることが有効であることを示した。

一方、提案した基礎モデルは数値計算を伴うことから、現実的な使用にあたっては煩雑

さを伴う。そこで、さらに大胆な仮定に基づき、より現実的な簡略化モデルとしてバルーンモデルを提案した。ここでは、顆粒径が決定される恒率乾燥期間では定常状態にあることから熱移動を無視し、また、噴霧乾燥造粒では乾燥時間が数秒数秒以下と極めて速いことから、液滴内での粒子の移動を無視した。さらに、このバルーンモデルを基にシミュレーションを行った結果、このモデルでは、操作条件とスラリー物性から決定される定数である変形指数 K により顆粒形態の予測が可能であり、 K の増大に伴い顆粒径が減少し顆粒は中実になつくとともに、顆粒強度が増大することを示した。

次に、この提案したバルーンモデルを実験的に検討した。ここでは、モデルの構築に用いた仮定に近いものとして、サブミクロンのシリカ単分散球形粒子の単純水スラリーを用いた。予備実験から、本実験に最適なシリカ単分散粒子の一次粒子径は $0.3\mu\text{m}$ と判断し、また、顆粒の SEM 観察からバルーンモデルを裏付ける特徴ある顆粒が観察された。具体的に種々の操作因子を変化させ、バルーンモデルとの相関性を検討した結果、まず、液滴表面に形成される粒子層の充填構造は、正斜方構造に近いことが示された。これをもとに、実験結果とバルーンモデルとを比較検討した結果、操作因子の変化がバルーンモデルの変形指数 K に与える効果を検討することにより、高い相関性で顆粒径を予測できることを示した。例えば、回転ディスクの回転数の変化、試料スラリーの濃度変化および供給するスラリーの温度変化に対しては、これらに起因する初期噴霧液滴径が変化するのみで、変形指数 K は一定として扱うことができた。とくに、試料スラリーの濃度変化に対し、同一の変形指数 K で表されたことは、バルーンモデルの適合性の高さを示す結果である。一方、乾燥温度の上昇に伴い顆粒径は減少したが、これは、乾燥速度の増大により、変形指数が増大したことによるものであり、この際、計算される乾燥速度の増大効果と実験値である変形指数の増大効果はほぼ近い値を示し、バルーンモデルの妥当性が裏付けられた。

さらに、バインダなどを含む分散系スラリーに対し、バルーンモデルの適用を試みた。実験から、バインダ添加量の増加に伴い顆粒の粒度分布が広くなることが認められた。これをモデルにより解析すると、小さな液滴はバインダ添加量にかかわらず装置特性から収縮率が大きな顆粒となるが、大きな液滴はバインダ添加量の増加に伴う凝集性の増大により、モデルにおける変形指数 K が小さくなることから、収縮率は減少することが認められた。この様に、バインダなどを含むスラリーに対して、変形指数に与える効果を検討することにより、顆粒形態の傾向を予測することができることを明らかにした。

また、以上の知見から、実用上最も重要な顆粒内空隙率の推算方法に関する検討を行い、水銀ポロシメータでは測定不能な強度の弱い顆粒、噴霧乾燥造粒で生成し易い穴の空いた顆粒などに対しても有効な空隙率の推算方法を示した。最後に、本研究で提案したバルーンモデルを実際に工業的に利用するにあたり、その適用範囲を示し、顆粒特性として重要な中空度と調製因子との関係を整理した。

以上の様に、本研究では、これまで明らかにされていない噴霧乾燥造粒機構に対して、簡略化した造粒モデルとしてバルーンモデルを提案し実験的に検証した。本研究により、これまで試行錯誤に頼っていた噴霧乾燥造粒の予測と制御を可能とし、高品質化、高機能化を指向した材料開発に寄与することが期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 篠 原 邦 夫

副 査 教 授 荒 井 正 彦

副 査 教 授 増 田 隆 夫

副 査 助 教 授 中 島 耀 二

学 位 論 文 題 名

分散系スラリーの噴霧乾燥造粒機構に関する研究

噴霧乾燥造粒は、窯業、顔料、超硬物、電子部品など、多くの工業分野で用いられており、近年、とくにファインセラミックス産業の進展に伴い、その研究の重要性は増している。しかし、その多くは調製される顆粒特性と各種操作因子・原料因子との関連性に対して、現象の複雑さから、定性的な評価に留まっており、試行錯誤により運転条件を模索しているのが現状である。基礎的な造粒機構に基づく操作および特性面からの系統的なアプローチが未開拓の分野で、今後の発展が待たれている状況にある。

本研究では、このような複雑な噴霧乾燥造粒機構を理解し、その活用指針とすべく、現象を極力簡略化したこれまでにない造粒モデルをたて、噴霧乾燥造粒機構を記述して、顆粒設計に対し工業的に有益な造粒操作への基礎的な知見を与え、調製される顆粒特性の予測と制御を定量的に可能にすることを目的としている。

第1章では、基本となるスラリーが回転ディスク法により噴霧微粒化される際の液滴径に関し、スラリーなどに多い非 Newton 流体に対する研究はこれまでになく、高せん断域での粘度を用い溶液系の液滴径式による推算方法が新規に提案された。これにより、得られる顆粒径および顆粒の内部空隙率の推定を可能にし、工業的有用性が高い。

第2章では、このスラリー液滴の乾燥造粒機構について、熱移動、物質移動を考慮したこれまでにない定量的な噴霧乾燥造粒の基礎モデルが新規に検討された。

第3章では、噴霧乾燥造粒モデルを工業的な現場において利用することを主眼として、基礎モデルをさらに簡略化し扱い易い定量的バルーンモデルとして新規に提案した。その際、噴霧微粒化による高せん断域での分散系スラリーで、溶解物を含まないため物性変化をせず、非圧縮性粒子層を形成する乾燥の良好な大きな一次粒子を対象とした。

第4章では、バルーンモデルがバインダを含まないスラリーに対して十分に適合することを実験的に検証した。その結果、顔料などバインダを含まない分野にバルーンモデルが適用でき、操作因子・原料因子の変化に対して、調製される顆粒特性の予測が定量的に可能になったことは、工業的に有用である。

第5章では、バインダを含むスラリーに対して、バルーンモデルを拡張し実験的に適用された。その結果、定義された変形指数に与える効果を検討することにより、顆粒形態の

傾向を予測できることが示された。また、バインダの添加量の増加に伴い、液滴径と比較して、調製される顆粒の粒度分布が広くなることが分かり、それは粒子間力の増大のため大きな液滴ほど収縮率が小さいためであることがモデルから初めて説明された。これは、顆粒径による材料特性に大きな影響を及ぼす工業的に有用な知見である。

第6章では、噴霧乾燥造粒の実用的な検討が行われ、第1節では、調製される顆粒の内部空隙率の推算式を提案した。一般には、穴の空いた顆粒、強度の弱い中空顆粒などが多く、水銀ポロシメータによる顆粒内空隙率の測定が困難であり、顆粒内空隙率は、強度、かさ密度、溶解性などに影響を及ぼす重要な特性であるから、これは新規かつ実用的意味合いは大きい。第2節では、バルーンモデルを工業的に利用するに当たっての適用範囲とその判断手法について示され、例えば、セラミックス産業において望まれる中実顆粒を得る調製条件が、本モデルにより定量的に把握できることは工業的価値が高い。

本研究で提案された簡略化バルーンモデルは、適用範囲がある程度限定されているが、これまでにない造粒機構解明の基礎を与えるものであり、操作因子と顆粒特性の定量的な関係を含むものである。その結果、噴霧乾燥造粒法を用いる多くの工業分野において、高品質化、高機能化に向けた材料開発の設計指針の作成に十分寄与すると考えられる。

これを要するに、著者は、噴霧乾燥造粒機構について、解析的、実験的に有用な新知見を得たものであり、化学工学および微粒子工学の進展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。