

水溶性高分子含有スラリー液滴乾燥過程の評価

中曾 浩一^{1,2*}・山下 大智²・青山祐太郎²・
三野 泰志^{1,2}・後藤 邦彰^{1,2}

Evaluation of Drying Process of a Slurry Droplet Containing Water-soluble Polymer

Koichi NAKASO^{1,2*}, Daichi YAMASHITA², Yutaro AOYAMA²,
Yasushi MINO^{1,2} and Kuniaki GOTOH^{1,2}

Received 27 September 2024

Accepted 31 January 2025

Abstract The granulation process of a slurry droplet containing a water-soluble polymer in a spray dryer is investigated. Although there have been many studies on the drying behavior of a single-component slurry droplet, there have been few reports for a multicomponent slurry droplet. This is due to the complexity and difficulty in evaluating the drying behavior of a multicomponent slurry droplet. Therefore, for the production of granules from multicomponent materials by a spray dryer, its operating conditions are usually determined by trial and error. To optimize the practical granule production process, the drying behavior of multicomponent slurry droplets should be studied. In this study, the drying behavior of a silica slurry droplet containing polyvinyl alcohol (PVA) is investigated. The drying behavior of a droplet suspended on the tip of a needle was observed. The effect of the volume fraction of PVA on the drying behavior and the morphology of a dried granule is studied. The effect of drying condition on the granule formation process is also investigated. As a result, the structure of dried granules was strongly influenced by PVA concentration. Segregation of PVA in the dried granules was observed. Based on the results, the drying process diagram is presented.

Keywords : Spray Dryer, Drying, Droplet, Slurry, Water-Soluble Polymer.

1. 緒 言

噴霧乾燥法は、微粒化された液体原料が、乾燥室内で高温ガスと混合して、加熱、乾燥することで顆粒体材料を得る手法である。液体原料の微粒化から乾燥

までを1ステップで行うシンプルな装置となることから、食品や医薬品など各種粉体材料の製造に用いられている。噴霧乾燥はこれまで多くの実用例があり、研究報告も多数なされている。しかし、実際の製造においては、試行錯誤により操作条件を決定することが多く、各企業のノウハウの蓄積によるところが大きい¹⁾。これは、その生成過程の評価や制御がまだ不十分であることを示しており、基礎検討と実プロセスの違いが生じるひとつの理由に、噴霧乾燥装置内の温度場、流動場が微粒化や乾燥過程の評価に十分に反映されていない可能性があると考えられる。著者らの研究グループでは、これまで噴霧乾燥法の微粒化過程における温度条件の影響について検討を行っており、微粒化過程の既往の経験式が等温系を基本としていることに着目して温度場の影響について議論した²⁾。本研究では液滴の乾燥過程に着目し、液滴乾燥過程に及ぼす乾燥条件の影響について検討する。単一液滴の乾燥挙動に関する既往の研究として、たとえば、針先に付

¹ 岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域
(〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中3-1-1)

¹ Faculty of Environmental, Life, Natural Science and Technology,
Okayama University

3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama, Okayama 700-8530, Japan

² 岡山大学大学院自然科学研究科
(〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中3-1-1)

² Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama, Okayama 700-8530, Japan

* Corresponding Author.

E-mail: knakaso@okayama-u.ac.jp (K. Nakaso)



着させた液滴乾燥の検討³⁾、超音波浮遊を用いた液滴乾燥の検討⁴⁾、電場を利用した浮遊状態での液滴内の結晶析出の検討⁵⁾などが報告されている。浮遊状態で観察する方法は、針先や基板などに液滴を付着させる方法と比べて、液に接している固体壁からの伝熱の影響や、偏った重力の作用がないため、液滴乾燥過程の評価に有用であると考えられる。一方で、液滴に作用する重力の影響を抑制するために、外力を調整しながら作用させる必要がある。また、音波を利用する場合は音圧の影響や音波に起因する加熱なども指摘されている⁶⁾。このほか、輻射による非接触の加熱法を採用する場合もあるなど、必ずしも実際の噴霧乾燥装置内の流動場温度場の状態を考慮した乾燥過程の評価になっていない可能性がある。噴霧乾燥装置内では、乾燥初期では、液滴は噴霧装置により高速で射出されるため、空気との相対速度の大きい状態となるが、乾燥の進行につれ、空気と同伴して、すなわち、相対速度ほぼゼロの状態に移動し、排出されると考えられる。液滴とともに供給される乾燥空気も流れていくにつれて温度低下、湿度上昇する⁷⁾。このように、装置内における複雑な流動場、温度場、湿度分布のなか乾燥が進行していくことが予想され、液滴まわりの環境が顆粒体の生成過程に大きく影響すると考えられる。本研究では、固定している影響はあるものの、液滴まわりの温度条件や湿度、流れの状態が比較的自由に制御できる針先に付着させる方式に注目した。

液滴乾燥過程は、熱および物質移動が同時に生じる複雑な現象であるため、液体原料に原料粉体と分散媒のみから成るスラリーや溶液による析出など、構成成分の少ないシンプルな系での検討が多い。Abdullahi *et al.* (2020) は、糖アルコール水溶液滴の乾燥を実験と理論の両面から検討した⁸⁾。一方で工業的には、液体原料に分散剤やバインダーとしてポリマーを添加した多成分系スラリーが多く用いられているが、先述の単純な系の検討に比べると検討例は少ない。Zhang *et al.* (1993) はポリマーを用いた場合、蒸発にともない液滴表面近傍へポリマーが偏析し、顆粒体の外形形状および内部構造に大きな影響を与えることを示した⁹⁾。しかし、比較的粒子濃度の高いスラリー中のポリマーの偏析に注目した検討で、分散する一次粒子の影響が議論されておらず、一次粒子とポリマーの初期体積率が低く、乾燥の進行とともに、それぞれの濃度勾配により拡散が競合する場合の液滴の乾燥挙動については十分な議論が行われていない。

本研究では噴霧乾燥装置内の雰囲気をも倣した単一液滴乾燥装置を作製し、液滴一滴に着目することで液滴乾燥過程の可視化を行い、ポリマー含有スラリーの液滴乾燥過程における現象の解明を目指した。本研究で採用した針先に液滴を付着させる方式では、液滴を固定している点と針からの伝熱の影響の2点を実現

象と異なる主要な点として常に指摘される場所であるが、これらの影響についても議論を加えている。また、液滴を付着させる針を熱電対に交換し、液滴温度の同時測定も検討した。

2. 実験装置および方法

2.1 単一液滴乾燥実験

単一液滴乾燥実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。装置は、空気供給部、液滴乾燥部により構成される。空気供給部では、コンプレッサーから供給される空気を二つに分岐して、一方の空気には、ガスヒーターを用いて加熱し、他方の空気は、所定温度に加熱した水中へ吹き込み、加湿した後、乾燥部へ供給する直前で混合させた。このときの加熱乾燥空気と加湿空気の割合を変えることで液滴乾燥部へ供給する空気の温度と湿度を調整した。液滴乾燥部入口部分には整流のため、18メッシュのステンレス製金網を設置した。一方、液滴乾燥部は、円筒状で、底部中央には空気供給部から供給された空気の導入部が設置され、乾燥部の上部は解放された構造となっている。円筒壁には直径約5mmの穴をあけて撮影に用いた。また、液滴を設置する針を固定する治具と液滴まわりの温度を測定する熱電対が液滴付近に設置されている。

空気が所定の条件となったことを確認した後、直径0.45–0.65 mmの針を空気導入部の直上に設置し、液状試料をマイクロピペットで針先端に付着させ、乾燥過程を CCD カメラで観察した。乾燥後の顆粒体は走査型電子顕微鏡 SEM を用いて観察した。液体原料には、イオン交換水に単分散球形シリカ（一次粒子径 0.3, 1, 2 μm）および重合度 1,700 のポリビニルアルコール（PVA, アズワン PV-217）を混合したスラリーを用いた。液体原料中の単分散球形シリカの体積分率は 3.0 vol % に固定し、PVA の体積分率は 0–3.0 vol % に調製した。初期液滴径は 1.3–2.3 mm、乾燥条件は空気温

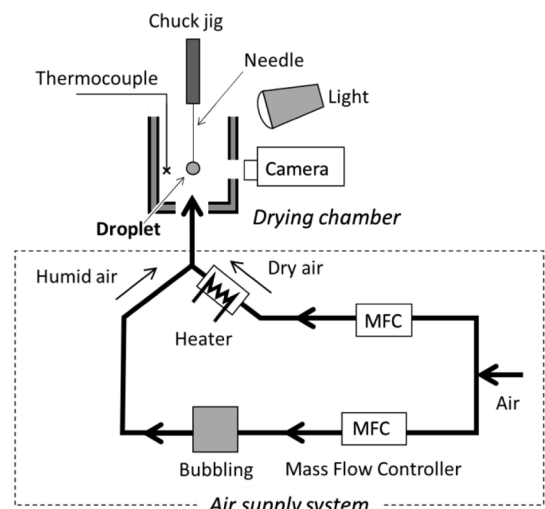


Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus.

度を80°Cに固定して、相対湿度0-40%、流速0.53もしくは0.04 m/sとして実験を行った。液滴径を2 mmとして、以下の式(1)で表される粒子 Reynolds 数 Re_d を求めると、48.9 (0.53 m/s) および3.7 (0.04 m/s) でそれぞれ Allen 域 (遷移域)、Stokes 域 (層流) である。

$$Re_d = \frac{\rho_a u_a d_d}{\mu_a} \quad (1)$$

式中の ρ , u , μ は密度、流速、粘度を表し、 d_d は粒子径を表す。添え字の a は空気、d は液滴を表す。

本研究では、3種類の乾燥条件で乾燥挙動を観察した。Table 1 に設定した乾燥条件をまとめた。表中の恒率乾燥速度 R_c [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$] は、以下の式で求めた。

$$R_c = \frac{h_d}{\Delta H} (T_a - T_w) \quad (2)$$

式中の ΔH は蒸発潜熱、 T_a は空気温度、 T_w は湿球温度を表す。 h_d は液滴まわりの伝熱係数で、粒子 Reynolds 数 Re_d 、Prandtl 数 Pr を用いて以下で表される¹⁰⁾。

$$Nu = \frac{h_d d_d}{\lambda_a} = 2 + 0.6 Re_d^{1/2} Pr^{1/3} \quad (3)$$

式中の Nu は Nusselt 数、 λ_a は空気熱伝導率である。液滴径2 mmとし、空気温度80度、湿度0%および40%の湿球温度がそれぞれ30°Cおよび60°Cとして恒率乾燥速度を概算している。表に示すように、乾燥速度は、条件1、条件2、条件3の順で大きくなっている。このような設定することで、同じ空気温度の条件で乾燥速度が顆粒体形成過程へ及ぼす影響を検討した。

2.2 針からの伝熱の影響の概算

針からの伝熱の影響を以下のように見積もった。Fig. 2 に示すように、針とその先に付着させた液滴の伝熱量を比較した。液滴は蒸発により湿球温度まで低下し、系における最低温度になっていると考えられ、熱風から供給される熱の最終的な流入先となっている。この場合、液滴近傍の針は液滴温度に近く、液滴から遠ざかるほど針の温度は空気温度に近づくため、液滴からの距離に合わせて、空気から針への局所伝熱量は低下すると考えられる。これは、熱工学におけるいわゆるフィンの問題¹¹⁾と同様に考えることができ、針の外径および長さを d_n および L とすると、針から

液滴への伝熱量 Q_n は、以下で表される。

$$Q_n = \eta h_n A_n (T_a - T_d) \quad (4)$$

ここで、 η , A はそれぞれフィン効率、伝熱面積を表している。添え字の n はそれぞれ針を表す。針の伝熱面積 A_n は、円周率 π を用いて $\pi D_n L$ と表される。フィン効率 η はフィン(針)全体が系の最低温度 (= 液滴温度) に保たれた場合の理想伝熱量とフィン内の温度変化を考慮した実質的な伝熱量の比であり、フィン内の伝導伝熱とフィンまわりの対流伝熱を考慮して解析的に求めることができる。結果として、フィン効率は次式で与えられる。

$$\eta = \frac{\tanh N}{N} \quad (5)$$

式中の N はフィンに関するパラメーターで、フィン周囲長さと同断面積を用いて次式で与えられる。

$$N = L \sqrt{\frac{h_n (\pi d_n)}{\lambda_n \left(\pi \frac{d_n^2}{4} \right)}} = \sqrt{\frac{4 h_n L^2}{\lambda_n d_n}} \quad (6)$$

式中の λ_n は針の熱伝導率を表す。Fig. 2 の左側に示した流れ場のイメージに示すように、針の長手方向に沿う形で空気が流れている。液滴による気流の乱れがないと仮定して、針回りの伝熱係数は、固定された細線に沿う空気による強制対流の伝熱係数¹²⁾を用いて求

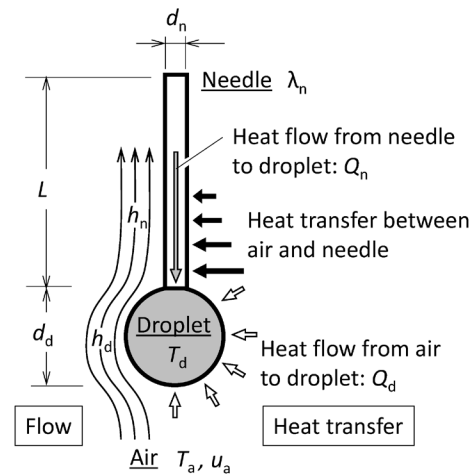


Fig. 2 Schematic of air flow and heat transfer around a droplet on the tip of a needle.

Table 1 Experimental conditions.

| | Condition 1 | Condition 2 | Condition 3 |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Air temperature [°C] | 80 | 80 | 80 |
| Relative humidity [%] | 40 | 0 | 0 |
| Flow velocity [m/s] | 0.53 | 0.04 | 0.53 |
| Particle Reynolds number at initial stage* | 48.9 (Allen law regime) | 3.7 (Stokes law regime) | 48.9 (Allen law regime) |
| Constant drying rate* [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$] | 7.3×10^{-4} | 9.4×10^{-4} | 1.8×10^{-3} |

*Calculated by assuming droplet diameter of 2 mm

めた。

$$Nu = \frac{h_n d_n}{\lambda_a} = 0.35 + 0.155 Re_n^{\frac{1}{2}} = 0.35 + 0.155 \left(\frac{\rho_a u_a d_n}{\mu_a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

一方、空気から液滴への伝熱量は次式で与えられる。

$$Q_d = h_d A_d (T_a - T_d) \quad (8)$$

液滴の伝熱面積 A_d は、球を仮定して、 $A_d = \pi d_d^2$ である。液滴回りの伝熱係数 h_d は式(3)より求めた。これらの式を組み合わせると針伝熱量と液滴伝熱量の比 Q_n/Q_d を求めた。

3. 結果と考察

3.1 液滴乾燥過程と顆粒体形状に及ぼす PVA 濃度および乾燥条件の影響

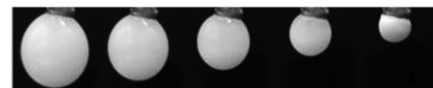
PVA 濃度や一次粒子径、乾燥条件により乾燥顆粒体形状は異なり、今回の実験条件では、球形 (Sphere)、くぼみ形状 (Caving)、かさ状 (Umbrella)、しぼみ形状 (Wrinkled) の4種類の形状の顆粒体が得られた。実験条件ごとの顆粒体形状を Fig. 3(a)–(c) にまとめたが、図中の Precipitation は乾燥中に一次粒子が沈殿してしまったため実験が行えなかった。特徴的な4種類の顆粒体について、乾燥過程を比較した。Fig. 4 に代表的な4種類の顆粒体形状の得られる条件における液滴乾燥時の撮影動画から静止画を切り出した。左側から乾燥初期、乾燥時間の25%、50%、75%、乾燥終了時を表し、右側の図は、乾燥後の顆粒体外観形状を示している。まず、最も乾燥速度の小さい条件で、一次粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ で PVA 濃度が0% の場合は、Fig. 4(a) に示すように、液滴が乾燥とともに、ほぼ球形を保った状態で収縮し、球形顆粒体を得られた。次に、一次粒子径によらず、PVA 濃度が0.1–0.2% と比較的低濃度の場合、および、PVA を含まない場合でも乾燥速度の大きい条件では、Fig. 4(b) に示すように、一部粒子が陥没した、くぼみ形状の顆粒体を得られた。このくぼみ形状顆粒体は乾燥終盤で液滴側面が陥没して、最終的には貫通したものも確認された。PVA 濃度0.3–1.7% と濃度上昇すると、Fig. 4(c) に示すように、乾燥途中で液滴下側の形状が固定化し、そのまま上側に移動するような挙動を示し、かさ状の顆粒体を得られた。PVA 濃度が2.0–3.0% と高濃度条件では、Fig. 4(d) に示すように、乾燥初期に液滴が上下方向に引き伸ばされたような状態から、しぼみ形状の顆粒体へ変化していく様子がそれぞれ確認された。

Fig. 5 には、くぼみ形状、かさ状、しぼみ形状の顆粒体の拡大写真をそれぞれ示す。図の左上は乾燥終了直後の外観映像の様子で、左下は顆粒体を一部破碎した様子を表す低倍率 SEM 写真で、図中の点線で示

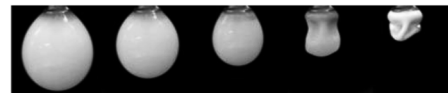
| | PVA concentration [vol.%] | | | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------------------|-----|----------|----------|-----|-----|-----|----------|----------|-----|-----|
| | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 1.0 | 1.5 | 1.6 | 1.7 | 2.0 | 2.1 | 3.0 |
| (a) $0.3 \mu\text{m}$ | | | | | | | | | | | |
| Condition 1 | Sphere | | | | | | | | | | |
| Condition 2 | Caving | | Umbrella | | | | | Wrinkled | | | |
| Condition 3 | | | | | | | | | | | |
| (b) $1 \mu\text{m}$ | | | | | | | | | | | |
| Condition 1 | (Precipitation) | | | | | | | | | | |
| Condition 2 | Caving | | Umbrella | | | | | Wrinkled | | | |
| Condition 3 | | | | | | | | | | | |
| (c) $2 \mu\text{m}$ | | | | | | | | | | | |
| Condition 1 | (Precipitation) | | | | | | | | | | |
| Condition 2 | (Precipitation) | | | Umbrella | | | | | Wrinkled | | |
| Condition 3 | | | | | | | | | | | |

Fig. 3 Summary of morphology of particle dried under various drying conditions.

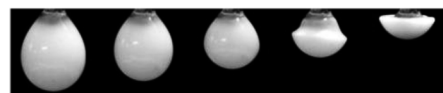
(a) $0.3 \mu\text{m}$, (b) $1 \mu\text{m}$, (c) $2 \mu\text{m}$



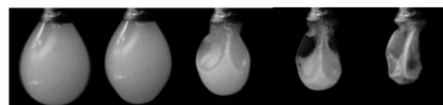
(a) Sphere (Silica $0.3 \mu\text{m}$, PVA 0%, Condition 1)



(b) Caving (Silica $0.3 \mu\text{m}$, PVA 0.1%, Condition 2)



(c) Umbrella (Silica $1 \mu\text{m}$, PVA 0.1%, Condition 3)



(d) Wrinkled (Silica $2 \mu\text{m}$, PVA 3.0%, Condition 3)

Fig. 4 Typical drying behavior of a silica slurry/PVA droplet suspended on the tip of a needle.

した部分を拡大したのが、右側の SEM 写真である。Fig. 5(a) に示したくぼみ形状顆粒体は、顆粒体外側付近の一次粒子の隙間に繊維状の PVA が存在する様子が確認できる。一方で、Fig. 5(b) に示すように、同じ一次粒子径および PVA 濃度でも乾燥速度が高い条件の場合にはかさ状の顆粒体を得られたが、特に、顆粒体表面付近の一次粒子を覆うように PVA が偏在の様子が確認された。Fig. 5(c), (d) には、シリカ一次粒子径 $2 \mu\text{m}$ 、PVA 1.7 vol% で、乾燥条件1, 2 における結果を示すが、同様に外観はともにかさ状顆粒体で、PVA

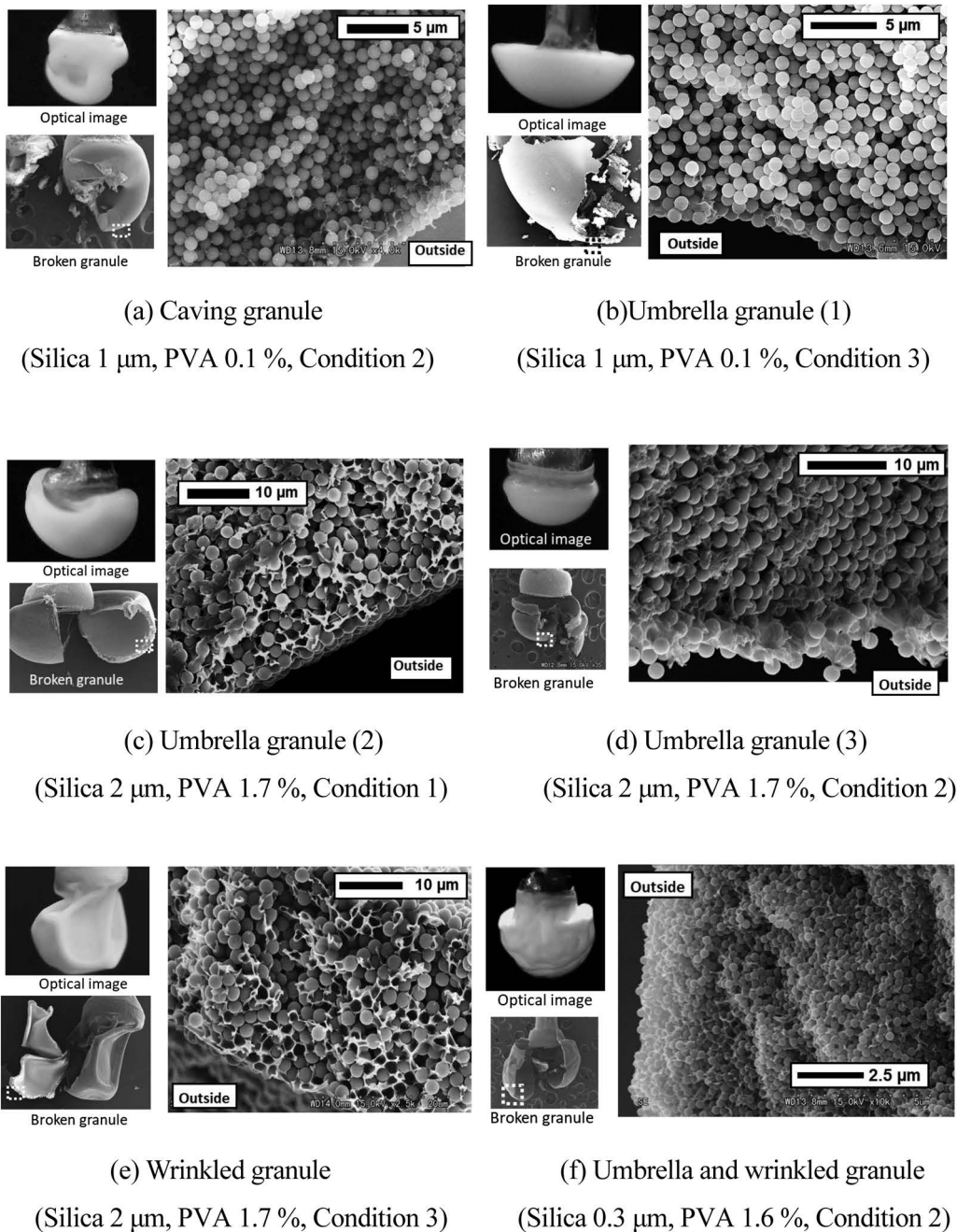


Fig. 5 Optical and SEM images of dried granules under various conditions.

は顆粒体表面の一次粒子を薄く覆う様子が確認されたほか、一次粒子の隙間にも多数存在する様子が確認された。一方、Fig. 5(e)には、シリカ一次粒子径 $2\ \mu\text{m}$ 、PVA 1.7 vol %、乾燥条件3で乾燥させたしぼみ形状の顆粒体を示すが、表面に厚いPVA層が確認された。

ここで、Fig. 3(a)に示したシリカ一次粒子径 $0.3\ \mu\text{m}$ では、かさ状としぼみ形状の境界線が明確ではなかったため、破線で示した。これは、Fig. 4(c)に示したかさ状顆粒体が形成される過程と同様に乾燥が進行したが、乾燥の最終段階でしぼんだ形状となったため、明確な分類ができなかったためである。一例としてその粒子形状をFig. 5(f)に示すが、しぼみ形状でみられたような顆粒体表面における厚いPVA層は存在しない

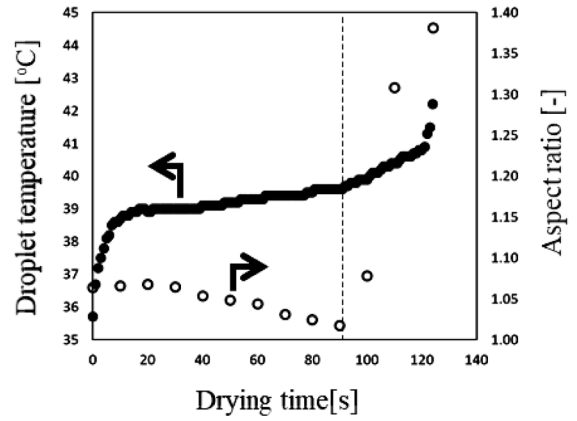
ものの、表面にPVA層が形成され、一次粒子間隙にも多数のPVAが確認されており、かさ状としぼみ形状の中間的な状態であった。

3.2 顆粒体形成過程の評価

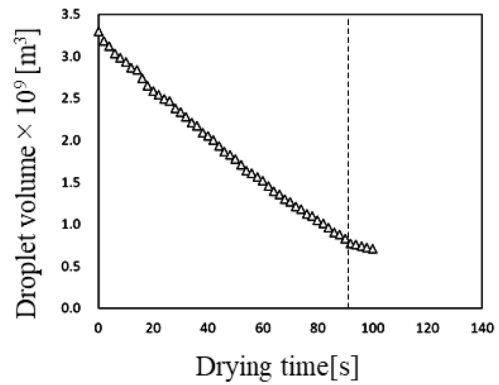
ここで、顆粒体形成過程について、液滴温度測定により評価を検討した。これまでの実験で用いていた針に代わりK型シース熱電対(直径 $0.5\ \text{mm}$)の先端に試料液滴を付着させ、Fig. 1に示す単一液滴乾燥装置を用いて液滴を乾燥させた。試料として一次粒子径 $0.3\ \mu\text{m}$ のシリカ粒子を濃度3.0 vol %、PVA濃度0–3 vol %とした。乾燥条件3(80°C 、Rh 0 %、 $0.53\ \text{m/s}$)とした。この実験条件は、くぼみ形状(PVA 0 vol %)、かさ状(PVA 0.3 vol %)、しぼみ形状(PVA 3 vol %)の

顆粒体がそれぞれ得られた条件である。

Fig. 6(a)に、PVA 0 vol % の場合の熱電対から得られた液滴の温度変化(黒塗りプロット)と液滴のアスペクト比(白抜きプロット)をプロットした結果を示す。アスペクト比は液滴の鉛直方向の液滴直径 y 、水平方向の液滴直径 x として y/x で算出した。また、カメラで撮影した動画および画像解析ソフトから液滴が球形を維持している間の液滴体積を投影面積円相当径から算出した。結果を Fig. 6(b)に示す。Fig. 6(a)より、液滴温度は、乾燥開始直後の10秒程度までは急激に上昇し、その後ほぼ一定で推移した後、約90秒、約120秒あたりで2段階に傾きを変えながら温度上昇していく様子が確認された。次にアスペクト比に着目すると、30–40秒までは一定で推移した後、緩やかに減少し、約90秒で極小値を取った後、大きく増加した。また、Fig. 6(b)より、乾燥初期からほぼ一定の割合で体積が減少する様子が確認されるが、約90秒で液滴体積の収縮速度が遅くなっていることがわかる。これらの結果から、乾燥開始直後の10秒間程度は、液滴温度が湿球温度に至るまでの予熱期間、10–90秒間はいわゆる恒率乾燥期間で、これ以降は減率乾燥期間に乾燥過程が移行したと考えられる。乾燥過程が恒率乾燥期間から減率乾燥期間へ移行したタイミングと同じタイミングで液滴は変形、つまり粒子層の陥没が起き、くぼみ形状になっていることがわかる。ここで、一般的な含水材料における恒率乾燥期間では、気流により供給される熱に応じた水の蒸発量と、材料内部から供給される水分量が釣り合っている状態で、材料の表面に気液界面が位置するといわれる。減率乾燥期間では、蒸発量と内部から供給される水分量のバランスが崩れ、気液界面が材料内部へ移動する。本研究で検討した液滴の乾燥の場合も、一般的な含水材料と同様に、気流により供給された熱による蒸発量と液滴内部から気液界面へ供給される水分量が釣り合っていたため、予熱期間以降、ほぼ一定温度で蒸発が進行したと考えられる。一般的な含水材料の乾燥と異なる点としては、液滴表面に固定された固体材料が存在せず、気液界面が収縮するため、恒率乾燥期間に相当する状態でも若干温度上昇している点である。本実験では40–90秒で液温が少しずつ上昇しているが、これは、蒸発面積が減少し、気流からの熱供給速度の方が、蒸発に伴う潜熱分の吸収速度よりも常に若干大きい状態で推移していることに対応していると考えられる。90秒を起点として、それ以降は、温度上昇の勾配が大きくなり、乾燥速度が低下した。これは、一般の含水材料と同様に、減率乾燥期間となり、蒸発面が材料表面から内部に移動したと考えられる。アスペクト比から、このタイミングで液滴が変形していたことも含めて考えると、90秒の時点で液滴表面には粒子堆積層が形成されており、減率乾燥に移行する際に、気液



(a) Droplet temperature and aspect ratio



(b) Droplet volume

Fig. 6 Time variation of the temperature and aspect ratio of the droplet during drying. (Silica 0.3 μm , PVA 0 %, Condition 3)

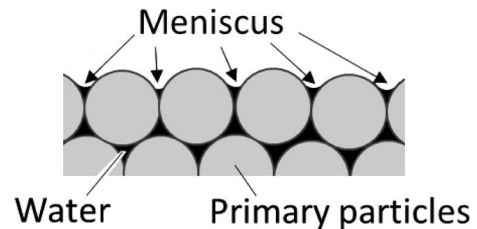
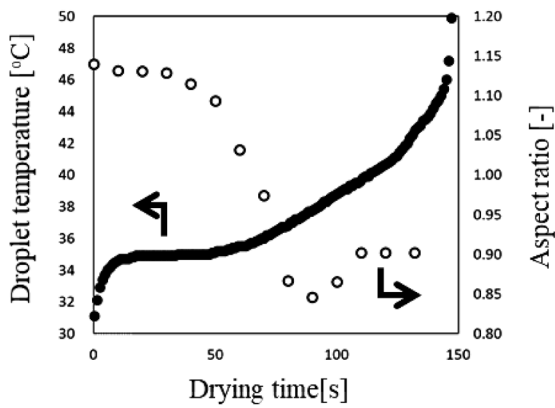


Fig. 7 Schematic of surface of particle at deformation point.

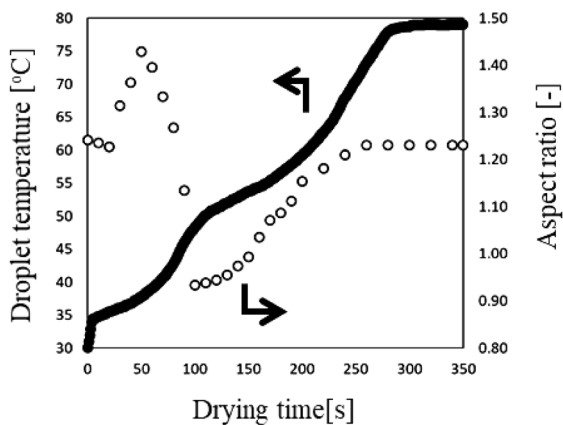
界面が粒子堆積層内部に Fig. 7 に示すような形で存在したため、粒子層は毛管力による負圧により液滴内部に引っ張られ、陥没したと考えられる。

なお、粒子堆積層が固定されるまでの状態については、乾燥による水の蒸発によって濃度上昇する一方で、気液界面付近で濃縮されても内部への拡散などによって、明確な堆積層は形成されない状態を維持していると考えられる。既往の研究でも、拡散速度と蒸発速度のバランスにより粒子構造が決定されると議論されているが、本研究でも同様であると考えられる。

一方、PVA を添加した場合、温度変化の様子は異なり、Fig. 8(a)に示すように、恒率乾燥期間が短くな



(a) Silica 0.3 μm, PVA 0.3 %, Condition 3



(b) Silica 0.3 μm, PVA 3.0 %, Condition 3

Fig. 8 Time variation of the temperature and aspect ratio of the droplet during drying.

り、比較的早い段階で温度上昇、すなわち、減率乾燥期間へ移行したと考えられる。アスペクト比の変化も大きく、比較的早い段階で、気液界面が粒子層内部へ移動したことを示しており、PVAの添加により液の粘度が上昇し、粒子堆積層内の水の移動が抑制されたことが示唆される。また、乾燥過程終盤で、温度上昇速度の傾きがさらに急になっている様子が確認された。このような乾燥の終盤にみられる2段階の温度上昇は、PVAを添加していない条件でもみられたが、PVAを添加した方が顕著に表れた。本研究で得られた球形以外の顆粒体は、減率乾燥期間に移行後、大きく変形しており、たとえば、かさの内側になる部分がわかりやすいが、蒸発面の一部が気流から大きく遠ざかることがある。このように、蒸発面が内側に入り込んでしまった部分では表面が飽和蒸気で満たされ、有効な蒸発面積が大きく低下するので、液滴(顆粒体)温度の上昇速度が増加したと考えられる。これらの傾向は、さらにPVA濃度を上昇された結果(Fig. 8(b))においても顕著となり、乾燥の早い段階で気液界面付近に粒子堆積層が形成されたことが示唆された。

3.3 PVAを添加した乾燥過程に関する考察

以上のように、PVA濃度や乾燥条件により、シリカ堆積層やPVAの存在状態が異なり、異なる形状の顆粒体が得られた。これは、乾燥により、気液界面付近でシリカ粒子とPVAの濃縮が同時に生じ、これに伴って形成される濃度勾配により生じる液滴内部への拡散速度の違いによるものと考えられる。本研究ではシリカとPVAがともに水中に存在する系を考えており、シリカ粒子を中心に考えた場合、PVA水溶液が分散媒であると考えられることができるので、PVA水溶液の粘度の影響を受ける。一方、PVAについても、シリカスラリー中を拡散するため、シリカスラリーの粘度の影響を受けると考えられる。このように水中に存在するシリカおよびPVAが相互に影響しあう状況にあると考えることができる。そこで、シリカおよびPVAの拡散速度について議論する。媒体中の粒子の拡散係数は、以下のStokes-Einsteinの式から概算する。

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\mu d_p} \quad (9)$$

式中、 D , k_B , d_p はそれぞれ、拡散係数、ボルツマン定数、一次粒子径である。シリカ粒子については、298 Kで、水を媒体とした場合の0.3-2 μmのシリカ粒子の拡散係数を求めると、 1.6×10^{-12} - 2.5×10^{-13} m²/sとなった。式(9)は溶媒中の高分子の拡散係数の概算にも用いられる。ランダムコイル状態の高分子では、溶媒を取り込んだ剛体球と近似することができ、そのサイズは分子量の0.6乗に比例するといわれる¹³⁾。しかし、その比例定数については、現時点では十分な情報がなく具体的な値を推算するまでには至らなかった。そこで、同温度における水中でのPVA拡散係数について文献を調べたところ、Sakurada and Hosonoによると、重合度やけん化度により異なるが、おおむね 10^{-11} m²/sのオーダーであった¹⁴⁾。これより、PVAとシリカ粒子は、水中では、PVAの方が、若干拡散しやすい状況にあると考えられる。次に、乾燥により媒体の溶質/粒子濃度が上昇した場合のシリカおよびPVAの拡散速度について考える。ここでは、具体的な拡散係数の値ではなく、拡散係数に及ぼす媒体の溶質/粒子濃度の影響を検討する。式(9)より、拡散係数は媒体粘度に反比例するため、媒体としてシリカスラリー、および、PVA水溶液をそれぞれ考え、それら粘度の濃度依存性を比較した。シリカスラリーについては以下に示すKrieger-Doughertyの式¹⁵⁾で粘度を概算した。

$$\mu = \mu_w \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-[\mu]\phi_m} \quad (10)$$

式中の μ_w は媒体(水)粘度、 $[\mu]$ は固有粘度、 ϕ は体積

分率, ϕ_m は流動が可能な最大の体積分率を表し, ここでは $[\mu]=2.5$, $\phi_m=0.6$ とした¹⁶⁾。PVA については, 用いた PVA のカタログデータ (20°C における 4% 水溶液の粘度が 23 mPa·s) と類似する PVA の水溶液の粘度データを文献¹⁷⁾ から引用した。結果を Fig. 9 に示す。図に示した濃度範囲では, シリカスラリーの粘度は, 粒子濃度の上昇によりわずかに上昇する一方で, PVA 水溶液の粘度は, 溶質濃度上昇に伴ってオーダー単位で上昇した。このことから, シリカ粒子濃度の上昇に伴う PVA 拡散係数の低下よりも, PVA 濃度の上昇に伴うシリカ拡散係数の低下がより顕著であると推察される。濃度上昇に伴い, PVA は濃度が溶解度に達した時点で析出し, シリカ粒子についてもシリカ濃度の高まりにより堆積層を形成すると考えられるが, 上記のように, 媒体粘度の上昇による拡散係数の低下は, PVA よりもシリカの方が顕著であるため, 先にシリカ粒子堆積層が形成されたと考えられる。また, 添加された PVA がシリカ粒子間にバインダーとして作用し, 堆積層の形成が促進された可能性もある。一方で, 乾燥速度が大きい場合や PVA 濃度が比較的高い条件では, 早い段階で PVA が析出するため, 気液界面付近に薄く PVA の層が形成され, 一部が内部へ拡散したと考えられる。シリカ粒子の隙間に PVA が存在する場合は, 粒子間の強度を高めていることが推察される。本実験では液滴を固定し, 液滴下部から気流を供給するため, 気流上流側となる液滴下部で優先的に乾燥が進行すると考えられる。このとき, PVA の存在により強固な粒子層が形成され, 液滴下部が固定されたような形でかさ状顆粒体が形成されたと考えられる。

PVA 濃度のさらに高い条件では, 液滴が引き延ばされた形状となり乾燥が進行したが, PVA の添加により, 表面張力が低下したことが理由として挙げられる。また, 乾燥により液全体の粘度が上昇してシリカによる堆積層形成が抑制され, 気液界面付近に PVA の濃厚層が形成されたと考えられる。ここで, シリカを分散させていない PVA 水溶液を乾燥させた結果を Fig. 10 に示すが, Fig. 4(d) と同様な乾燥挙動を示すことがわかる。この結果からも, PVA の高濃度条件では, 気液界面付近に濃厚な PVA 層が形成されたことが影響していると考えられる。

既往の報告で, 水溶性ポリマーによるゲル化膜は空気をほとんど透過しない一方で, 水は透過するという報告がされている¹⁸⁾。これより, 液滴乾燥過程において液滴表面に PVA のゲル化膜が形成されると, 内部の水は, 膜中を拡散して, ゲル化膜表面で蒸発することになるため, 著しく蒸発速度が低下する。また, ゲル化膜は, 空気をほとんど透過せず, 蒸発による水の体積減少分だけ, しぼんだ形状となったと考えられる。今回はポリマーに PVA を用いたが, PVA のほかに工業的にバインダーとして用いられるカルボキシメ

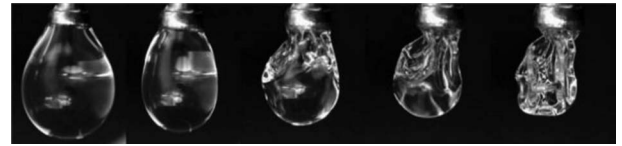


Fig. 9 Drying behavior of a PVA/water solution droplet suspended on the tip of a needle. (PVA 3%, Condition 3)

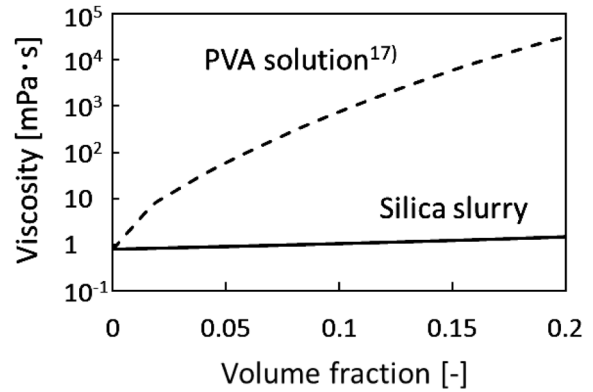


Fig. 10 Effect of volume fraction on the viscosities of silica slurry and PVA solution.

チルセルロース (CMC) などの水溶性ポリマーの場合でも同様の現象が生じると考えられる。

3.4 噴霧乾燥における液滴乾燥過程との対応

本研究では針先に液滴を付着させて乾燥させており, 特に粒子レイノルズ数の大きい条件では, かさ状顆粒体のように, 気流の上流側が優先的に乾燥し, 下流側が遅れて乾燥する様子が観察された。実際の噴霧乾燥では, 液滴内で乾燥速度に差が生じると液滴の重心がずれて回転しながら乾燥すると考えられ, たとえ粒子レイノルズ数の大きい条件であっても, 気流の上流側, 下流側といった影響は小さいと考えられる。本研究の総括として, 単一液滴乾燥試験で得られた検討結果をもとに, 噴霧乾燥における粒子・ポリマー混合スラリー液滴の乾燥過程のモデル図を作成し, Fig. 11 に示す。針先での実験で得られた球形顆粒体は, 噴霧乾燥では中実構造の球形顆粒体に対応すると考えられ, 同様に, 針先で, 得られたくぼみ形状の顆粒体は, 噴霧乾燥では陥没して内部に空隙のない中実の非球形顆粒体に相当すると考えられる。また, 針先での検討で得られたかさ状の顆粒体は, 噴霧乾燥では中空構造の球形顆粒体に相当し, 針先で得られたしぼみ形状顆粒体は, 噴霧乾燥においては中空構造の非球形顆粒体に対応していると考えられ, これら4種類の粒子に分類できると考えられる。

3.5 針からの伝熱の影響

最後に, 針からの伝熱の影響を議論する。計算の一例として, 針直径 0.5 mm, ステンレス熱伝導率 16 W/mK, 空気流速 0.53 m/s および 0.04 m/s における液滴サイズごとの Q_n/Q_d を Fig. 12 に示す。いずれの

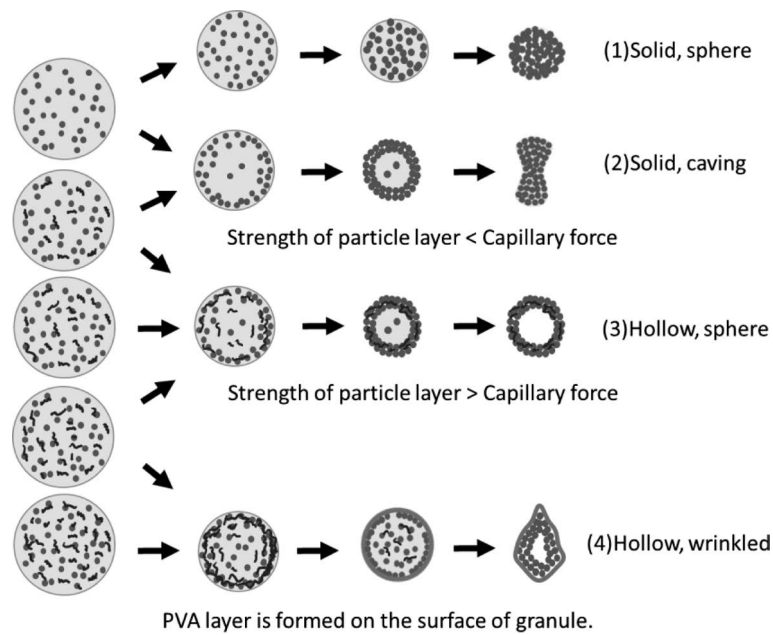


Fig. 11 Diagram of the droplet drying process.

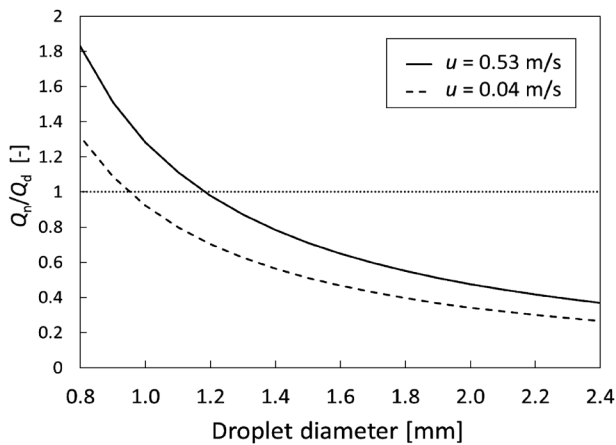


Fig. 12 Effect of droplet diameter on the ratio of heat transfer rate through the needle Q_n and heat transfer rate between air and droplet Q_d at various air flow rates.

流速条件においても、液滴サイズが大きい場合は、針からの伝熱量 Q_n は、空気-液滴間の伝熱量 Q_d よりも小さいが、液滴サイズが小さくなると、針からの伝熱量の影響が大きくなった。液滴乾燥に及ぼす気流の影響を議論するためには、針からの伝熱量 Q_n よりも空気-液滴間の伝熱量 Q_d が大きい条件、すなわち $Q_n/Q_d < 1$ となる必要があると考えられる。今回検討した2種類の空気流速では、0.53 m/s および 0.04 m/s の場合、 $Q_n/Q_d = 1$ となる液滴径はそれぞれ、1.2 mm、および 1.0 mm となり、これらのサイズよりも小さくなると針からの伝熱量の方が空気-液滴間の伝熱量よりも大きくなる。これまでの議論において、液滴の乾燥に伴って内部に分散していたシリカ粒子や PVA による湿潤な堆積層が形成されて、乾燥が進行していく過程が示唆されたが、この堆積層の形成は、乾燥の終盤で

はなく、乾燥初期から中盤にかけて生じる現象である。たとえば、Fig. 6(a) に示した体積変化の図より、恒率乾燥から減率乾燥へ転じる変曲点での液滴径を概算すると、1.1 mm となり、それ以前の堆積層形成過程においては、気流による乾燥が主であると考えられる。PVA を添加した場合、さらに早い段階で液滴が変形しており、これらの結果から、堆積層の形成過程においては、気流による乾燥で議論を進めても差し支えないと考えられる。

4. 結 言

本研究では、単一液滴乾燥実験にてポリマー含有スラリー液滴の乾燥過程における現象を明らかにすることを目的として検討した。以下に得られた知見を示す。

(1) 噴霧乾燥法において、粒子およびポリマーの初期濃度と乾燥速度の関係から液滴内部の状況は乾燥開始から刻々と変化し、最終的に①中実構造の球形の顆粒体、②中実構造の非球形顆粒体、③中空構造の球形顆粒体、④中空構造の非球形顆粒体の4種類の粒子に分類できると考えられる。

(2) 乾燥途中で粒子堆積層が形成された場合、粒子堆積層の強度と毛管力の関係から粒子堆積層陥没の有無が決定すると考えられる。

(3) 乾燥途中でポリマー層が形成された場合、多くの水溶性のポリマーによるゲル化膜は気体をほとんど透過せず、水のみを透過するため、液滴内部圧が大気圧と比較し負圧になり、層陥没が起きると考えられる。

(4) 針先に液滴を付着させて乾燥させて場合の針から液滴への伝熱量と気流から液滴への伝熱量を比較

した結果、本実験条件においては、初期液滴径から液滴径1 mm程度までの乾燥初期から中盤にかけての段階においては気流による伝熱量が針からの入熱量よりも大きく、特に堆積層形成過程を議論する上では、気流による影響を主として取り扱って差し支えないことがわかった。

本研究により、今後粒子およびポリマーの初期濃度と乾燥速度の関係を定量的に評価することでポリマー含有スラリー液滴の乾燥過程を制御できる可能性が示された。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、多くのアドバイスをいただいた、大川原化工機株式会社 根本源太郎氏に感謝の意を表します。また、本実験装置の製作および実験操作方法の確立に携わった岡山大学 川口智久氏、板野竜也氏、村橋千里氏に感謝の意を表します。本研究の一部は、粉体工学情報センターの研究助成により行われました。ここに感謝の意を表します。

References

- 1) Hamada, T.: Suitable Design Focusing on the Characteristics of Spray Dryer, *Gijutsu-kakushin to Shakai-henkaku*, **6**, 32–37 (2013) (in Japanese)
- 2) Harada, N., Shimizu, A., Nakaso, K., Mino, Y. and Gotoh, K.: Effect of Spray Temperature Conditions on Droplet Size Distribution by a Rotating Disk, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **48**, 167–174 (2022) (in Japanese)
- 3) Kukita, Y.: Spray Drying, *Journal of the Japan Society of Colour Material*, **46**, 383–390 (1973) (in Japanese)
- 4) Goda, A., Hasegawa, K., Kaneko, A., Kanagawa, T. and Abe, Y.: External Flow Structure and Interfacial Transport Phenomena of an Acoustically Levitated Droplet, *Japanese Journal of Multiphase Flow*, **28**, 539–546 (2015) (in Japanese)
- 5) Shiratori, Y. and Harano, A.: In Situ Observation of Crystallization Process of Single Levitated Microdroplet Using Electrodynamic Balance, *Eazozoru Kenkyu*, **32**, 14–19 (2017) (in Japanese)
- 6) Li, X., Al-Asady, R. B., Sanders, C. and Salman, A. D.: Comparing different single milk droplet drying process with spray drying process, *Chem. Eng. Res. Des.*, **205**, 47–56 (2024)
- 7) Miura, K., Miura, T. and Ohtani, S.: Heat and Mass Transfer from a Floating Drop in an Ascending Air Current, *Chem. Eng.*, **38**, 305–309 (1974) (in Japanese)
- 8) Abdullahi, H., Burcham, C. and Vetter, T.: A mechanistic model to predict droplet drying history and particle shell formation in multicomponent systems, *Chem. Eng. Sci.*, **224**, 115713 (2020)
- 9) Zhang, Y., Tang, X. X., Uchida, N. and Uematsu, K.: Mathematical Simulation for Segregation of PVA during Drying, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 180–183 (1993) (in Japanese)
- 10) Ranz, W. and Marshall, W.: Evaporation from drops, *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 141–146 (1952)
- 11) Incropera, F. P. and De Witt, D. P.: “Introduction to Heat Transfer”, Second Edition pp. 119–141, John Wiley and Sons (1990)
- 12) Sano, Y. and Nishikawa, S.: The Heat Transfer Coefficient of Fine Wires in Air Flow, *Chem. Eng.*, **28**, 275–284,a1 (1964) (in Japanese)
- 13) Osada, Y., Dusek, K., Shibayama, M. and Urayama, K.: “Gel Science”, pp. 36–37, Kodansha (2020) (in Japanese)
- 14) Sakurada, I. and Hosono, M.: Diffusion of Partially Acetylated Ploy (vinyl Alcohol), *Kobunshi Kagaku*, **16**, 108–114 (1959) (in Japanese)
- 15) Krieger, I. M. and Dougherty, T. J.: A mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres, *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 137–152 (1959)
- 16) Nakamura, T., Suzuki, M. and Mizutani, N.: Measurement and Evaluation of Viscosity of Fluid Containing Highly-Concentrated Suspended Sediment, *Journal of Japan Society of Civil Engineers, Ser. B3 (Ocean Engineering)*, **71**, I_1185–I, 1190 (2015) (in Japanese)
- 17) Nagano, K., Yamane, S. and Toyoshima, K.: “Poval”, p. 99, Kobunshi Kankokai (1970) (in Japanese)
- 18) Kawamukai, T.: Technologies and Development of Gas Permeation Control through Film, *Japan, Tappi J.*, **58**, 100–105 (2004) (in Japanese)