

ビーズミル&スプレードライのコツ

ー綺麗な造粒体を得るために何を気を付けるかー

株式会社プリス 川口 晋也

スプレードライヤーとは

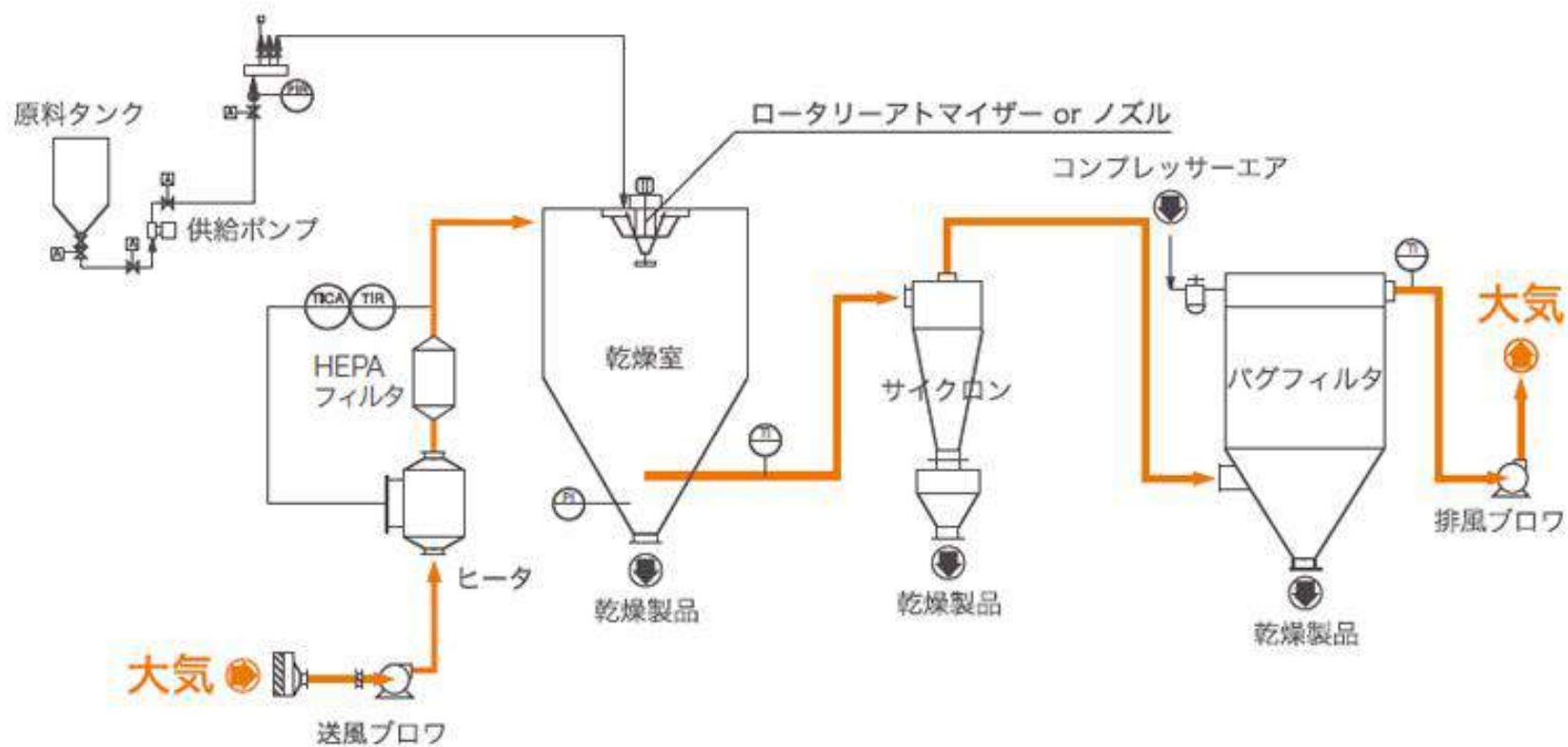
液体を霧状にし、熱風で乾燥させ、球状の粉末を得る装置。



様々な業界に使用されている。



スプレードライヤーのオープンフロー

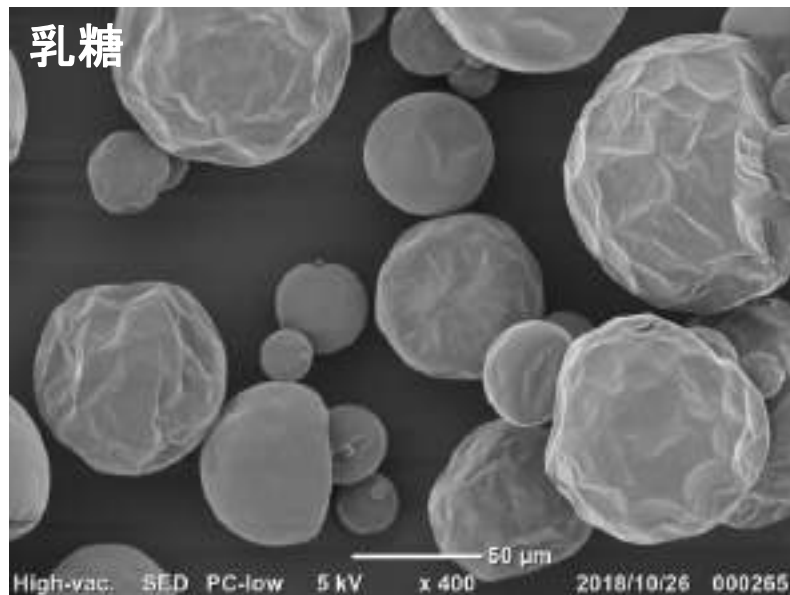


スプレードライヤーのメリット

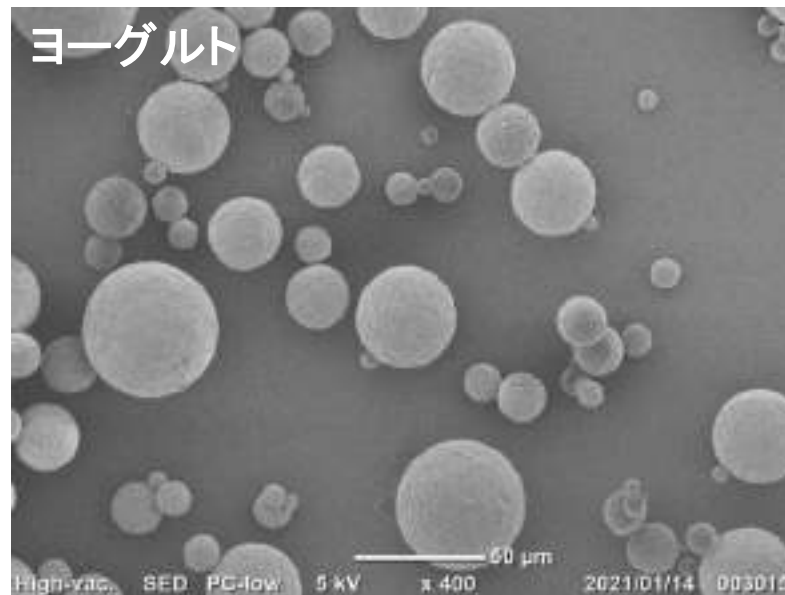
- 液体原料から直接粉末化することができる。
- 球状なので流動性の良い粉末ができる。
- 乾燥時間がとても短く熱の影響を受けにくい。
- 製品粉末の粒子径、残水分、嵩密度の調整が可能。
- 連続運転の装置。
- 粒度分布がシャープ。

スプレードライ粉の例

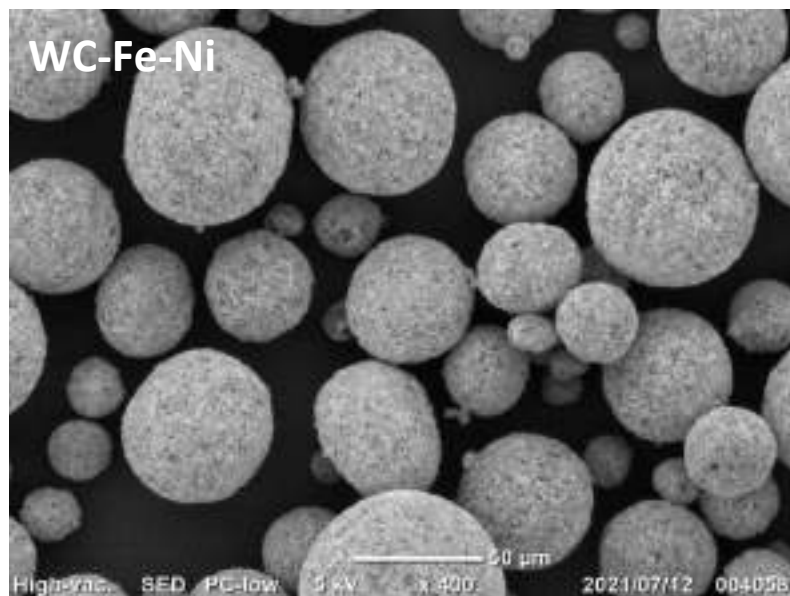
乳糖



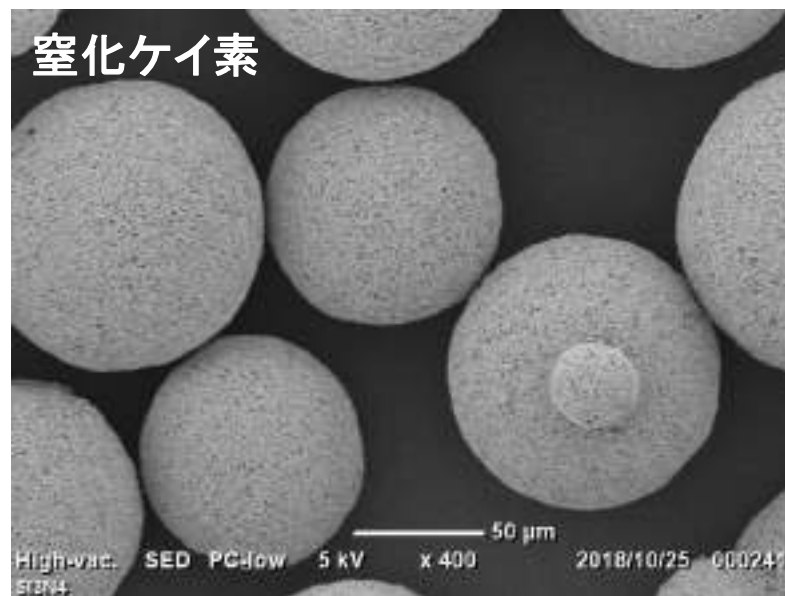
ヨーグルト



WC-Fe-Ni



窒化ケイ素



噴霧方式①

ロータリーアトマイザー方式

高速回転ディスク内に送液し、遠心力にて噴霧する。

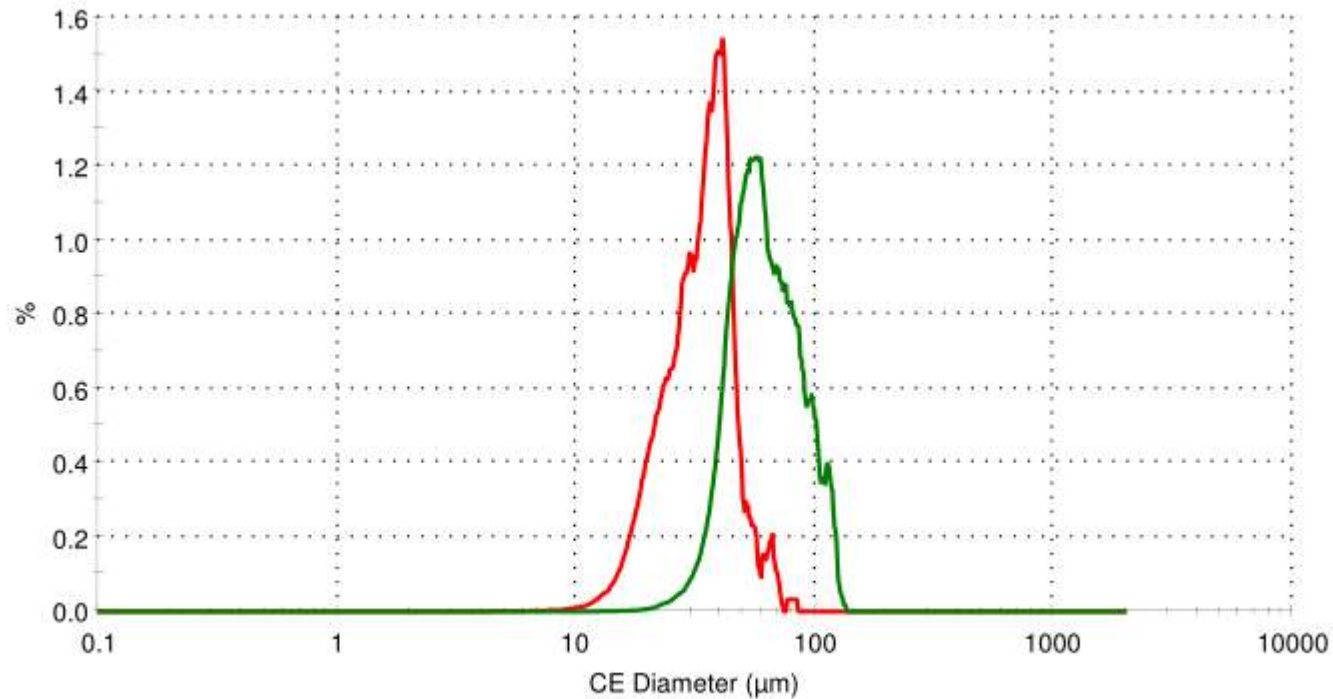
- ディスク回転数の変更により、粒子径の制御が可能。
- $20\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ 程度の造粒に適している。
- 他の噴霧方式と比較して粒度分布がシャープ。
- 駆動部の定期的なメンテナンスが必要。



ロータリーアトマイザー動画



ディスク回転数による粒子径制御



スラリー配合: アルミナ50wt% 水49.75wt% PVA0.25wt%
赤: 18000rpm D50: 34μm 緑: 8000rpm D50: 60μm

二流体ノズル方式

圧縮気体と液体を混合させ噴霧する。

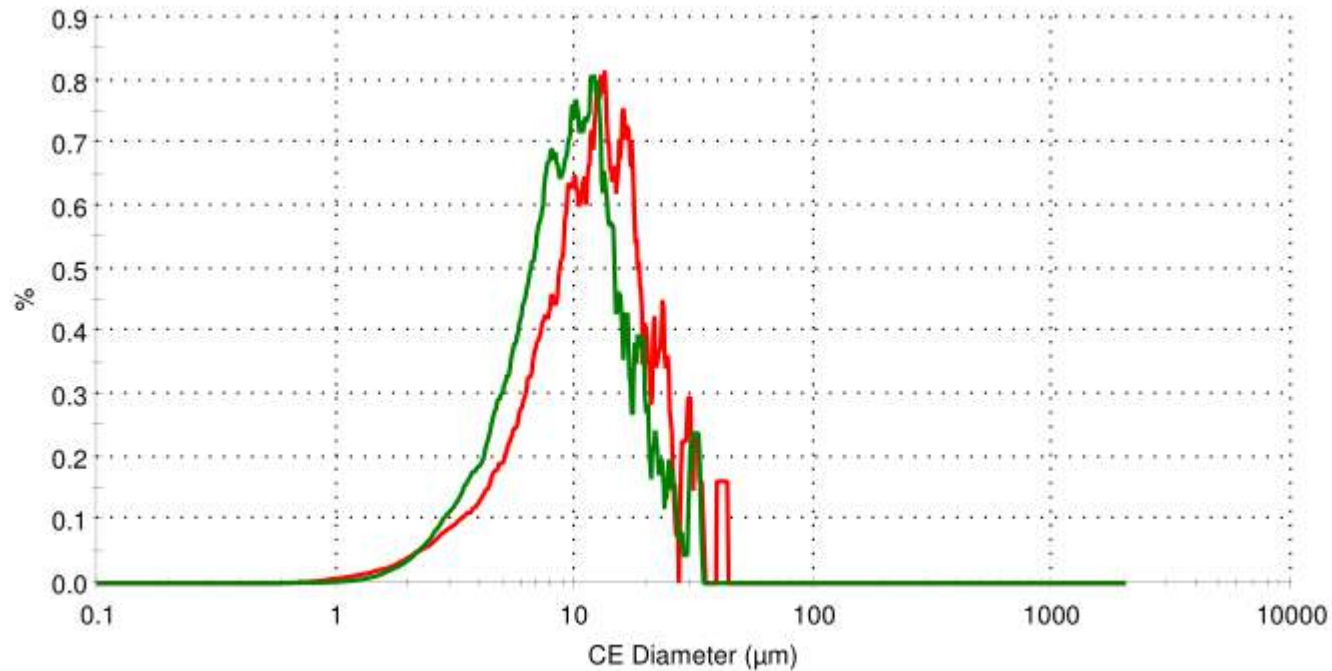
- ・ 圧縮気体の圧力を変更することで、粒子の制御が可能。
- ・ シングル μm ~20 μm 程度の造粒に適している。
- ・ 装置設置面積小。
- ・ メンテナンスが容易。
- ・ 他の噴霧方式と比較してランニングコスト大。



二流体ノズル動画



二流体ノズル圧縮気体による粒子径制御



スラリー配合: アルミナ30wt% 水69.85wt% PVA0.15wt%
緑: 0.5MPa D50: 9μm 赤: 0.3MPa D50: 12μm

噴霧方式③

一流体ノズル方式

小口径の穴に高圧で送液することで噴霧する。

- 数十 μm ~数百 μm の造粒に適している。
- ランニングコスト小。
- 装置設置面積小。
- メンテナンスが容易。
- 一品種大量生産に適している。
(品種の切替が困難)

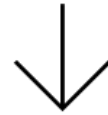


一流体ノズル動画

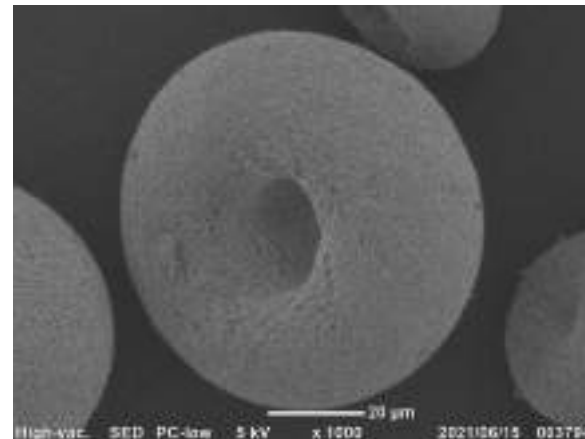
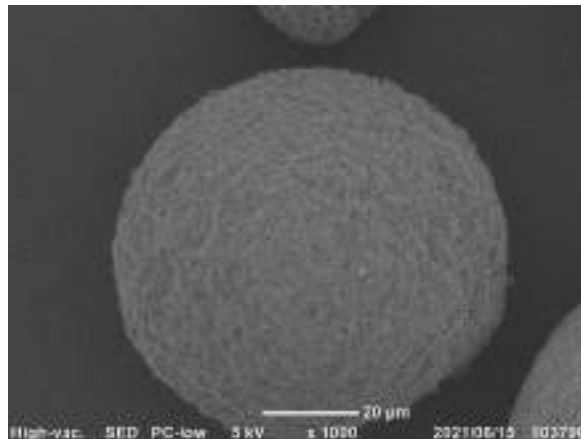


綺麗な造粒体を得るために何を注意すべきか

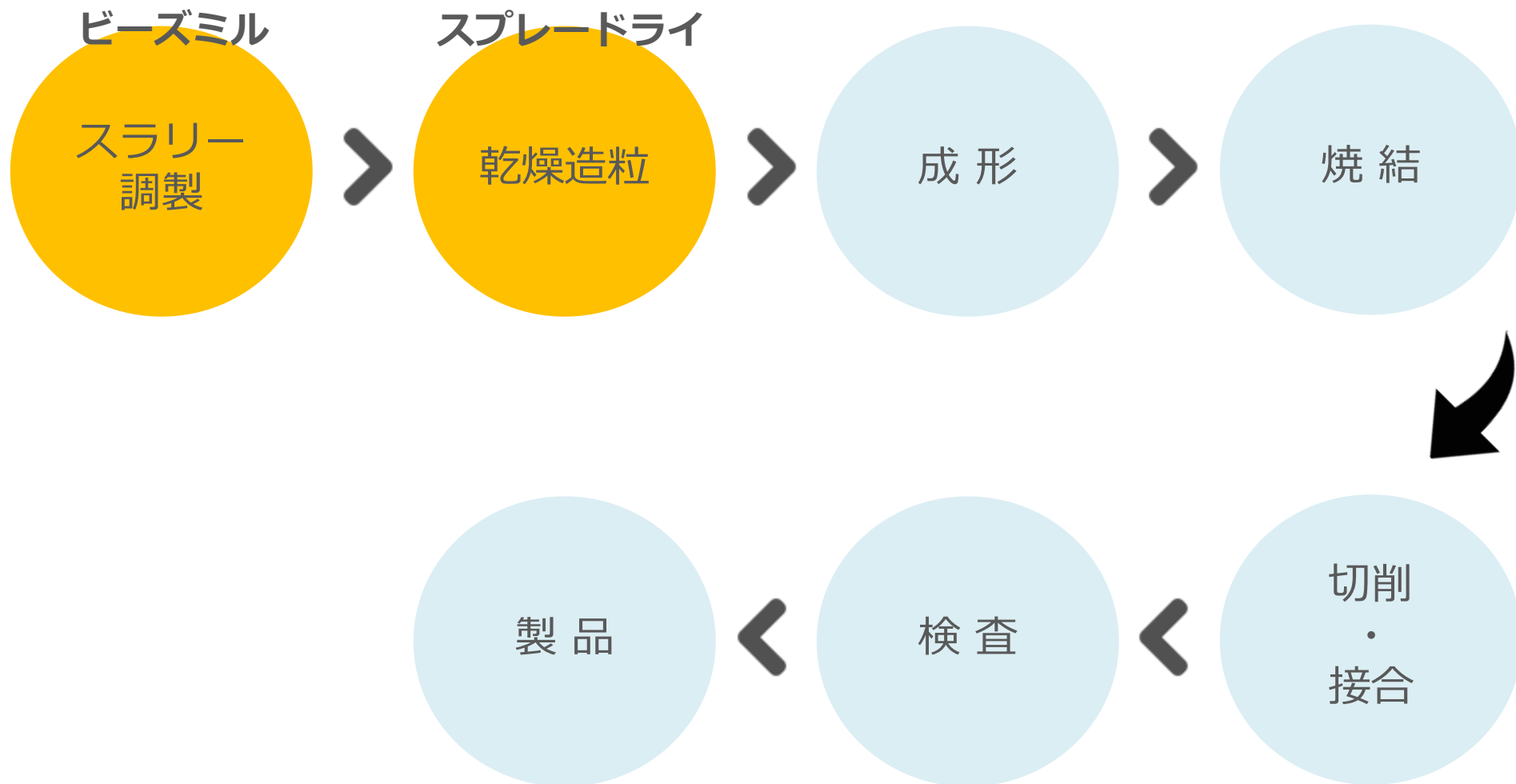
綺麗な造粒体とは？



ビーズミル処理後のスラリーからスプレードライした、
中空でない、中実な造粒体と定義する。

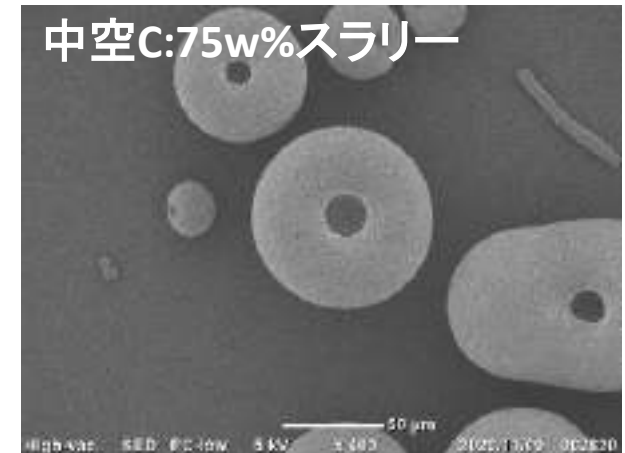
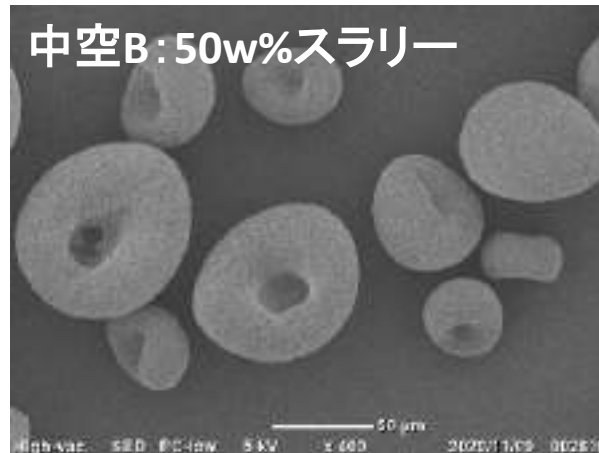
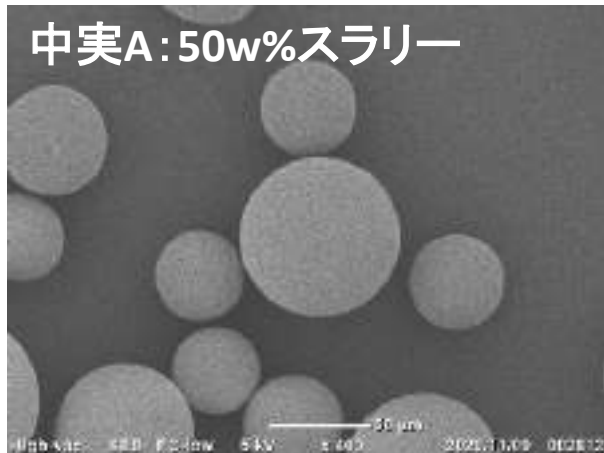


ファインセラミックス製造のフロー例



中空 vs 中実①

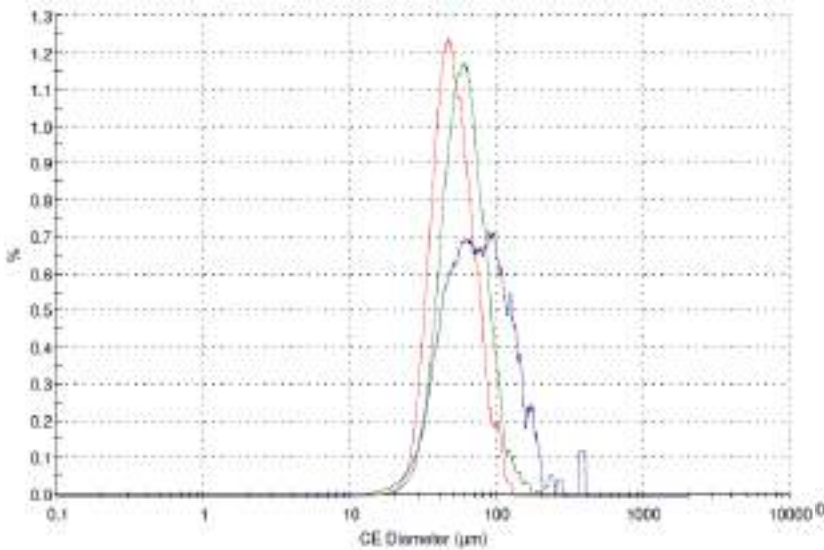
φ0.5μmアルミナをポットミル処理してスラリー調製し、スプレードライ処理した。



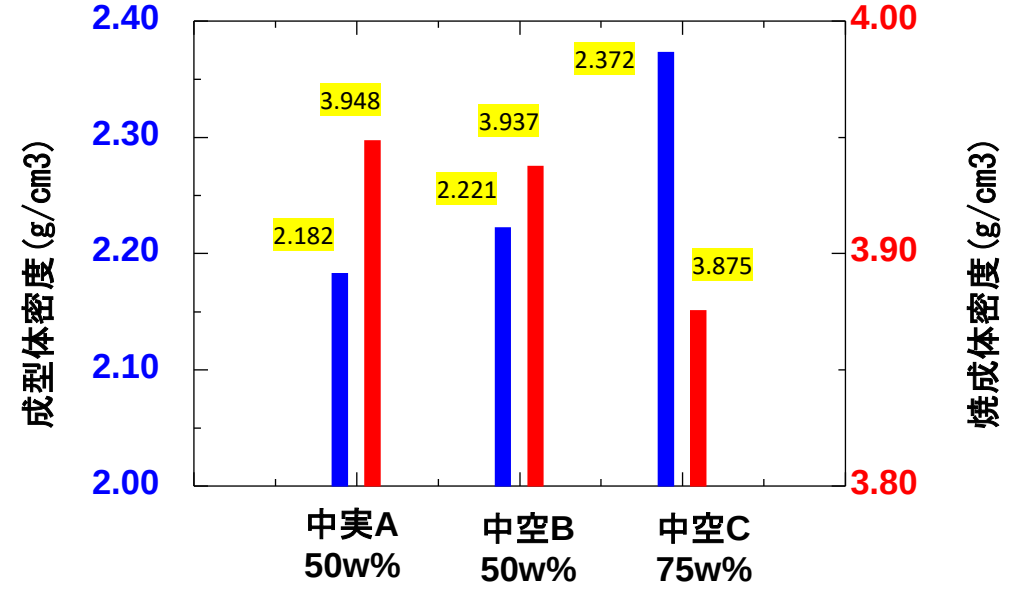
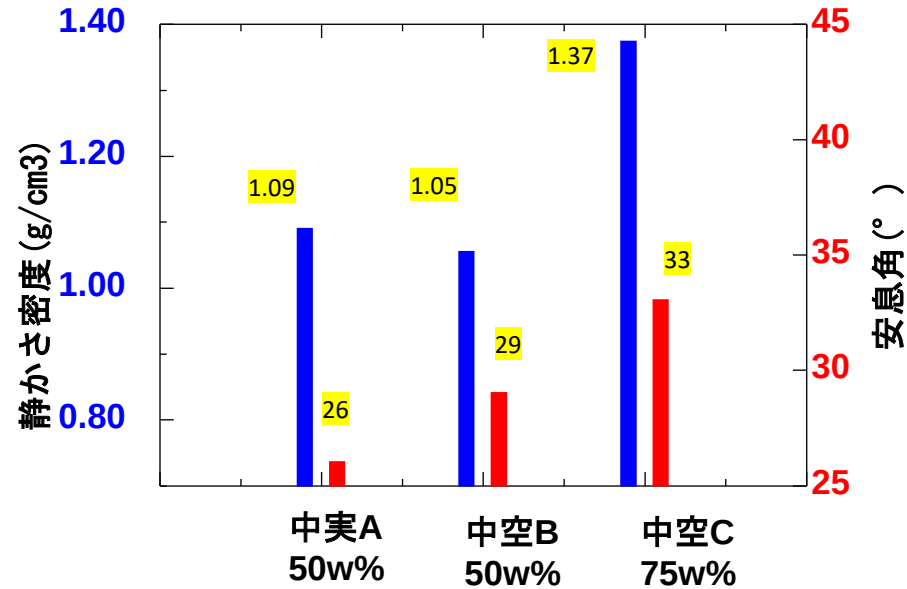
中実A: D50 48.6μm

中空B: D50 57.8μm

中実C: D50 71.8μm



中空 vs 中実②



【プレス成形条件】 φ20mm 圧力30MPa
 【焼成条件】 脱脂後、1600℃ 2hour

中空顆粒は、焼成体密度が低い
 (ファインセラミックスの性能が低い)

中空 vs 中実③

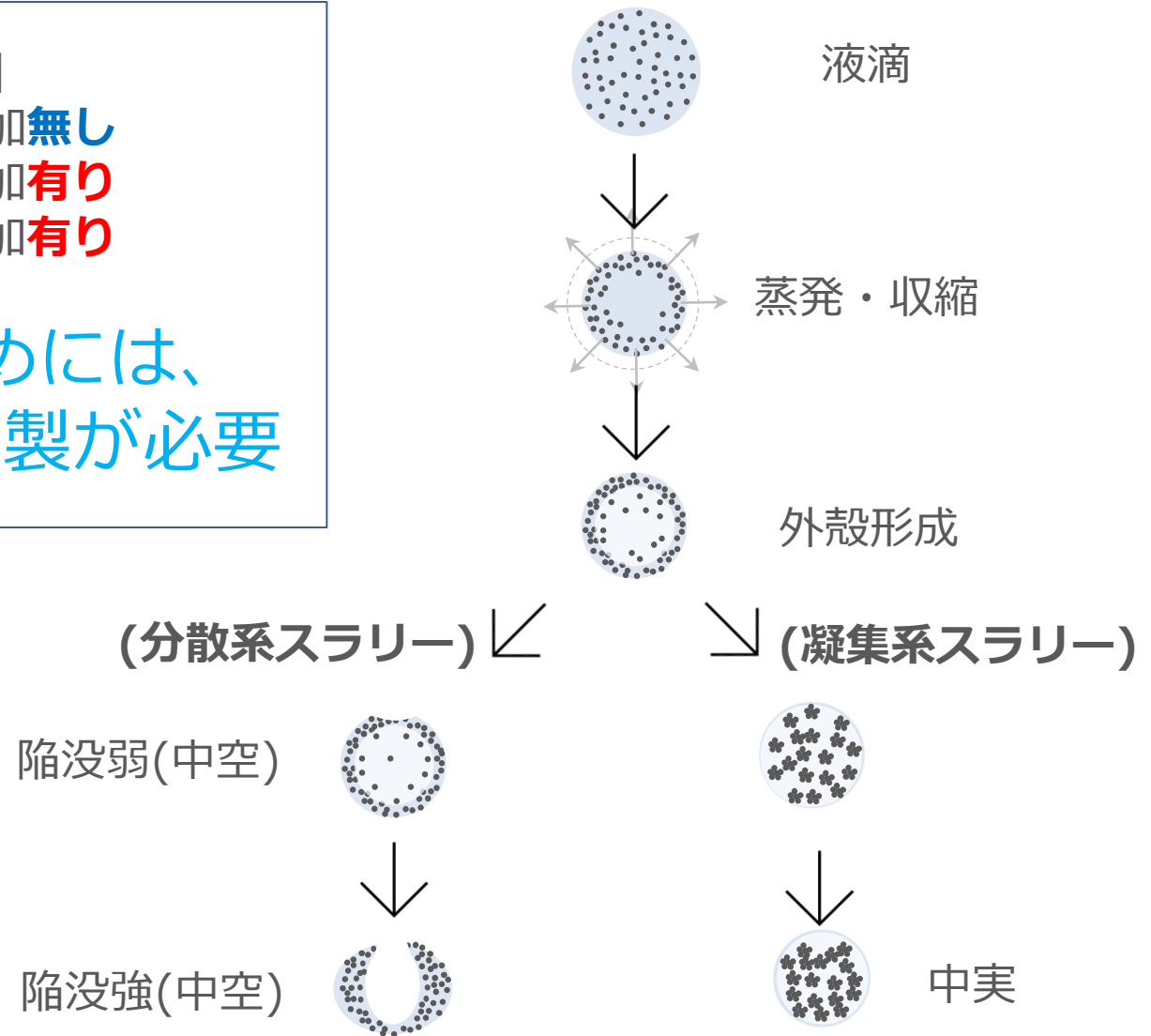
【スラリー調製条件】

中実A50w%：分散剤添加**無し**

中空B50w%：分散剤添加**有り**

中空C75w%：分散剤添加**有り**

中実顆粒を作るためには、
凝集系スラリーの調製が必要



中空 vs 中実④

ビーズミルは、微粒子の単一分散スラリーが調製できる装置であり、使用される用途のほとんどは、その特性が求められている。

■ ビーズミルで原料を加工する代表的な製品



しかし、スプレードライ工程においては、単一分散は**中空粒子の要因**となるため、ビーズミル処理においても、**二次凝集のスラリー調製**が必要となる。

ビーズミル×スプレードライテスト

【アイメックス】でビーズミルにてスラリーを調製し、【プリス】でスプレードライヤーにて顆粒を製造した。

スラリーは、粘度、粒子径を評価した。

顆粒は、SEM、粒度分布、円形度、アスペクト比、静かさ密度を評価した。

ビーズミルでのスラリー調製テスト

3条件のスラリーをNVM-1.5にて120分処理した。

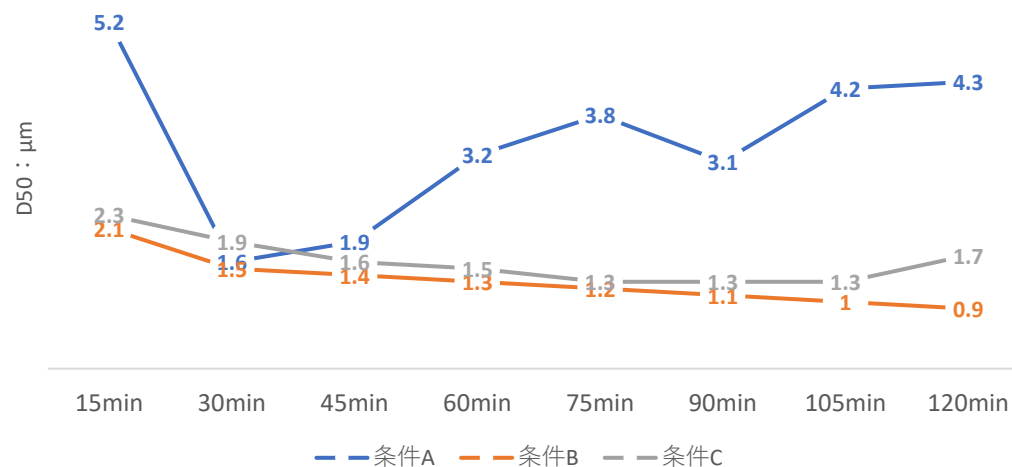


	条件A	条件B	条件C
φ 4.0 アルミナ (g)	4000	4000	4000
水 (g)	4000	4000	4000
分散剤【ポリカルボン酸系 40wt%液】 (g)		100	
バインダー【ユケン工業AP15 50wt%液】 (g)			80
液粘度【100rpm】 (mPa・s)	283.5	12.7	263.5
粒度分布【分散剤添加測定】 (D50・μm)	0.8	0.9	0.9

条件A：凝集系
条件B：分散系
条件C：中間

3タイプのスラリーを調製した。

レーザー回折粒度分布測定結果



スプレードライ顆粒調製テスト

Φ1600のターニング式スプレードライヤー(TR160)にて、顆粒を調製した。

■装置運転条件

ロータリーアトマイザー回転数：8000rpm

原液供給速度：約3.6～5.0kg/h

温度：入口150℃/74～92℃(成行)



運転時

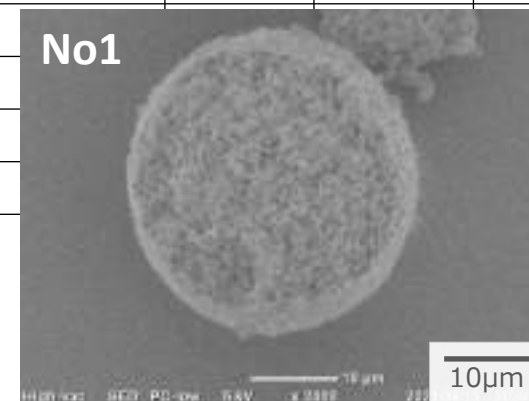
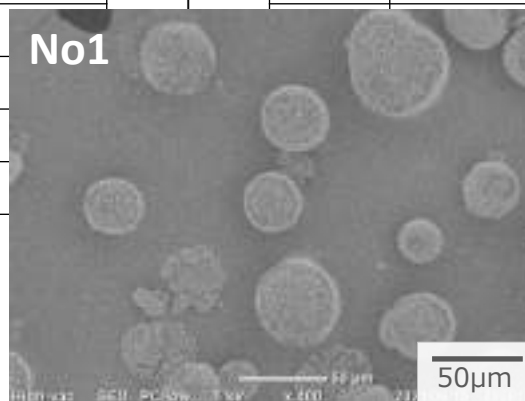
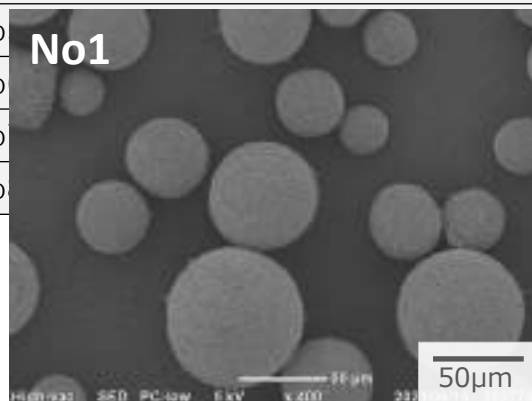


洗浄時

	スラリー 濃度(wt%)	バインダー (wt%)	分散剤 (wt%)	pH (硝酸添加)	液粘度 (20rpm mPa・s)	粒度分布 (D50 μm)	静かさ密度 (g/cm ³)	顆粒形状
No1 条件A+バインダー添加	50	1		10	207	48.4	1.08	中実
No2 条件A+バインダー添加+pH調整強	50			5	7200	81.9	0.89	異形
No3 条件A+バインダー添加+pH調整弱	50			7	2500	60.5	0.96	中実
No4 条件A+バインダー添加+水添加	30			10	34	50.9	1.02	中実
No5 条件B+バインダー添加	50		1.0	10	31	53.7	1.12	中空
No6 条件B+バインダー添加+pH調整弱	50		1.0	7	26	52.2	1.11	中空
No7 条件C	50			10	398	46.3	1.09	中実
No8 条件C+分散剤添加(微量)	50		0.1	10	131	47.3	1.09	中実

No1 条件A+バインダー添加

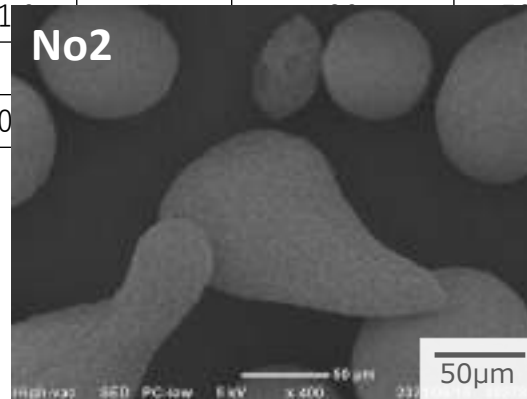
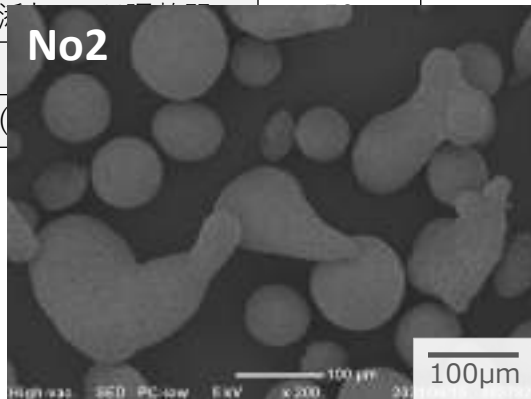
	スラリー 濃度(wt%)	バインダー (wt%)	分散剤 (wt%)	pH (硝酸添加)	液粘度 (20rpm mPa·s)	粒度分布 (D50 μm)	静かさ密度 (g/cm3)	顆粒形状
No1 条件A+バインダー添加	50			10	207	48.4	1.08	中実
No2 条件A+バインダー添加+pH調整強	50	1		5	7200	81.9	0.89	異形
No3 条件A+バインダー添加+pH調整弱	50			7	2500	60.5	0.96	中実
No4 条件A+バインダー添加+水添加	30			10	34	50.9	1.02	中実
No								空
No								空
No								中実
No								中実



凝集系スラリーから、中実球を得ることができた。

No2 条件A+バインダー添加+pH調整強(10→5)

	スラリー 濃度(wt%)	バインダー (wt%)	分散剤 (wt%)	pH (硝酸添加)	液粘度 (20rpm mPa·s)	粒度分布 (D50 μm)	静かさ密度 (g/cm ³)	顆粒形状
No1 条件A+バインダー添加	50			10	207	48.4	1.08	中実
No2 条件A+バインダー添加+pH調整強	50			5	7200	81.9	0.89	異形
No3 条件A+バインダー添加+pH調整弱	50	1		7	2500	60.5	0.96	中実
No4 条件A+バインダー添加+水添加	30			10	34	50.9	1.02	中実
No5 条件B+バインダー添加	50		1.0	10	31	53.7	1.12	中空
No6 条件B+バインダー添加+分散剤添加			1.0			2	1.11	中空
No7 条件C						3	1.09	中実
No8 条件C+分散剤添加			0			3	1.09	中実



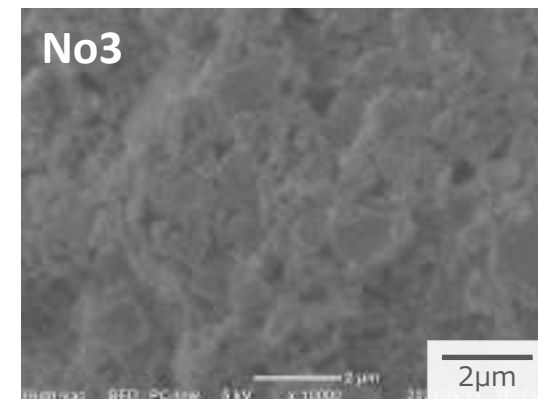
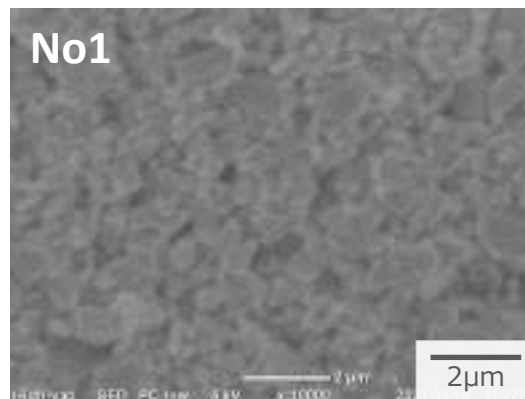
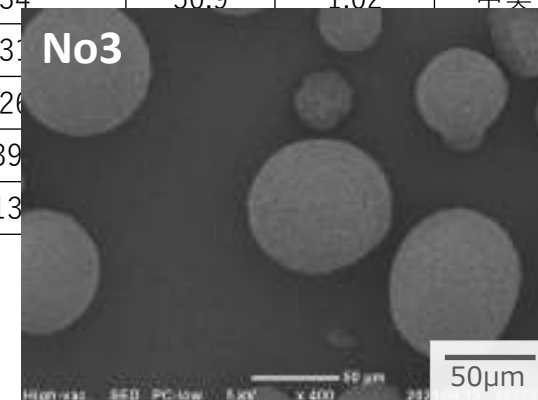
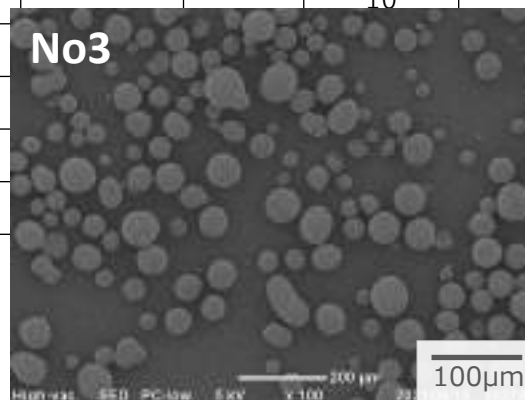
高粘度・高凝集となり、適切に噴霧できず、
顆粒形状が歪になる。

No3 条件A+バインダー添加+pH調整弱(10→7)

	スラリー濃度(wt%)	バインダー(wt%)	分散剤(wt%)	pH (硝酸添加)	液粘度 (20rpm mPa·s)	粒度分布 (D50 μm)	静かさ密度 (g/cm ³)	顆粒形状
No1 条件A+バインダー添加	50			10	207	48.4	1.08	中実
No2 条件A+バインダー添加+pH調整強	50			5	7200	81.9	0.89	異形
No3 条件A+バインダー添加+pH調整弱	50			7	2500	60.5	0.96	中実
No4 条件A+バインダー添加+水添加	30			10	34	50.9	1.02	中実
No5 条件B+バインダー添加	50				31			
No6 条件B+バインダー添加+pH調整弱	50				20			
No7 条件C	50				39			
No8 条件C+分散剤添加(微量)	50				13			

若干、歪な顆粒が確認
できるが、ほぼ球状となる。

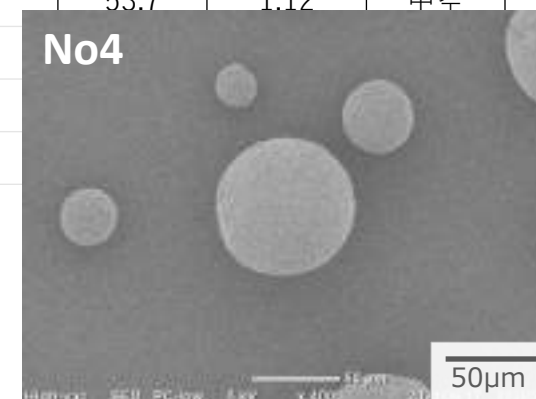
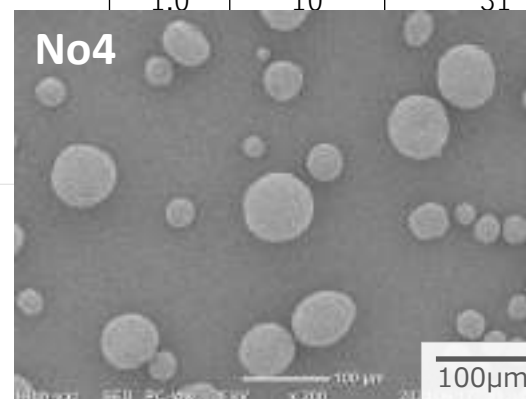
No1より顆粒表面が
ざらついた構造となる。



No4 条件A+バインダー添加+水添加(50→30wt%)

	スラリー濃度(wt%)	バインダー濃度(wt%)	分散剤(wt%)	pH(硝酸添加)	液粘度(20rpm mPa·s)	粒度分布(D50 μm)	静かさ密度(g/cm ³)	顆粒形状
No1 条件A+バインダー添加	50	1	1.0	10	207	48.4	1.08	中実
No2 条件A+バインダー添加+pH調整強	50			5	7200	81.9	0.89	異形
No3 条件A+バインダー添加+pH調整弱	50			7	2500	60.5	0.96	中実
No4 条件A+バインダー添加+水添加	30			10	34	50.9	1.02	中実
No5 条件B+バインダー添加	50			10	31	53.7	1.12	中空

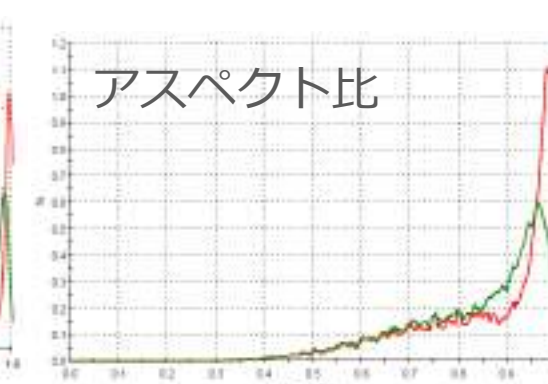
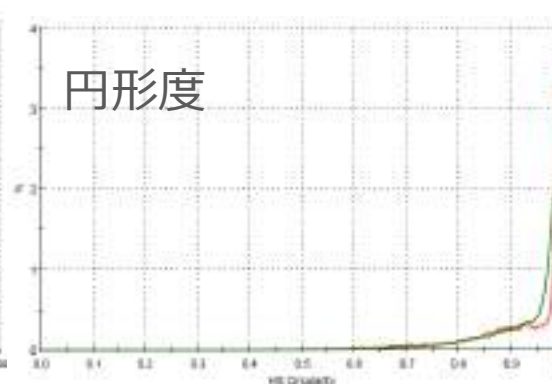
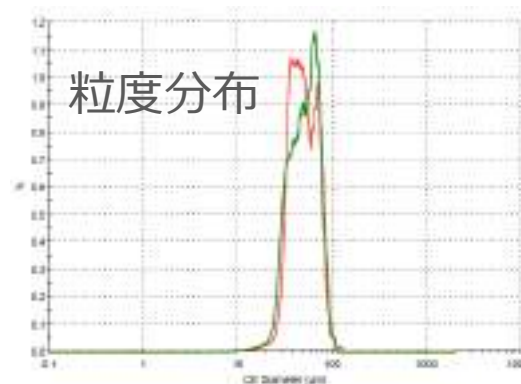
No1条件と比較して、粒度分布のD50はほぼ変わらなかった。



円形度、アスペクト比は、低くなったので、真球状から遠くなっている。

静かさ密度は低くなった。

No1
No4

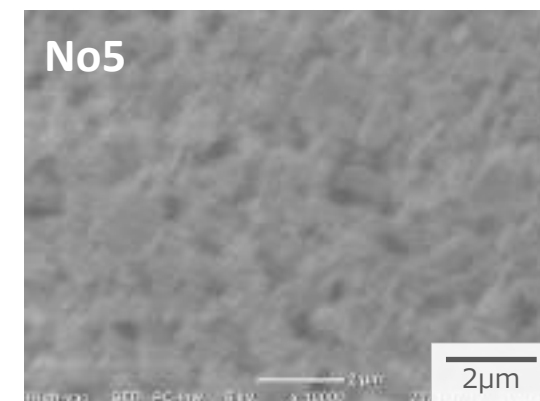
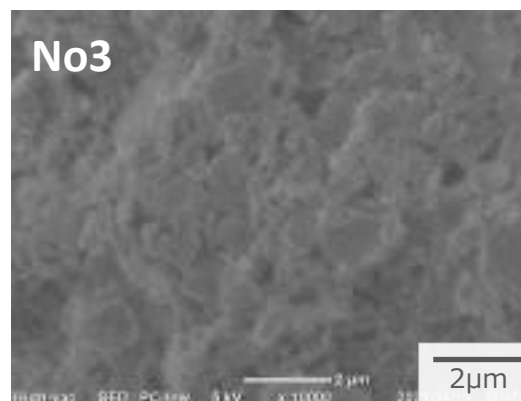
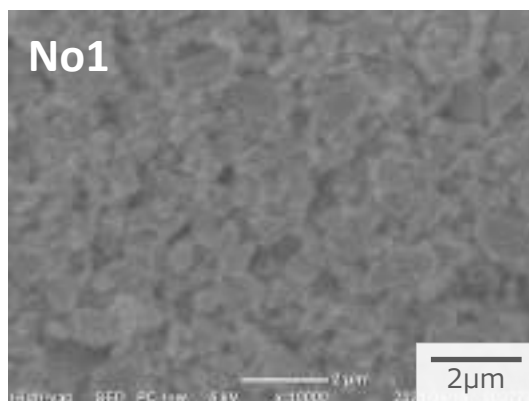
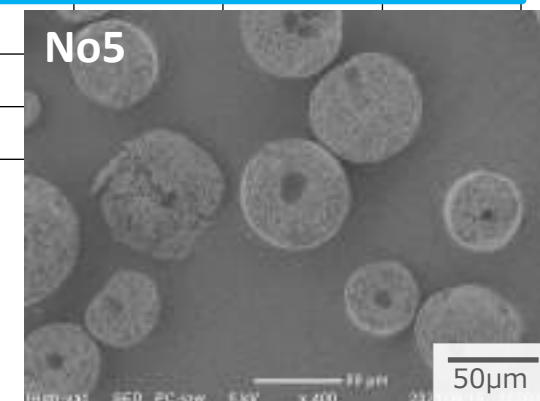
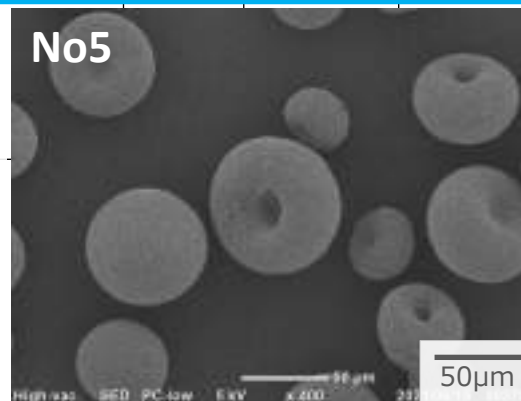


No5 条件B+バインダー添加

	スラリー濃度(wt%)	バインダー濃度(wt%)	分散剤(wt%)	pH (硝酸添加)	液粘度 (20rpm mPa·s)	粒度分布 (D50 μm)	静かさ密度 (g/cm ³)	顆粒形状
No1 条件A+バインダー添加	50	1		10	207	48.4	1.08	中実
No2 条件A+バインダー添加+pH調整強	50			5	7200	81.9	0.89	異形
No3 条件A+バインダー添加+pH調整弱	50			7	2500	60.5	0.96	中実
No4 条件A+バインダー添加+水添加	30			10	34	50.9	1.02	中実
No5 条件B+バインダー添加	50		1.0	10	31	53.7	1.12	中空

分散系スラリーのため、瞬間乾燥時に粒子の移動・収縮が著しく起こり、中空顆粒が得られた。

顆粒表面の凹凸が少なく、流動性があがったのか、静かさ密度が高くなる。

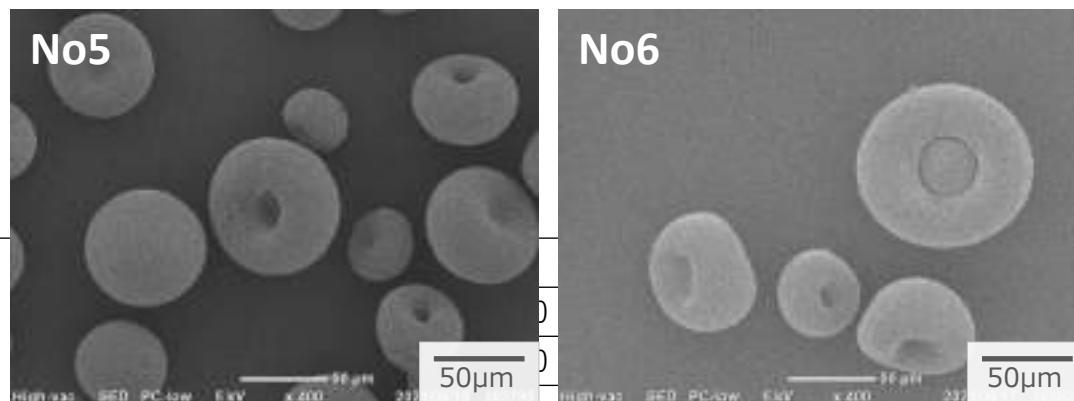


No6 条件B+バインダー添加+pH調整弱(10→7)

分散系スラリーから凝集系に調製を試みたが、粘度が上がらず、顆粒も中空となった。
※プレで実験した際、バインダー添加前は、pH調整にて粘度増加を確認している。



今回使用した分散剤+バインダーの組成では、pH調整が困難？

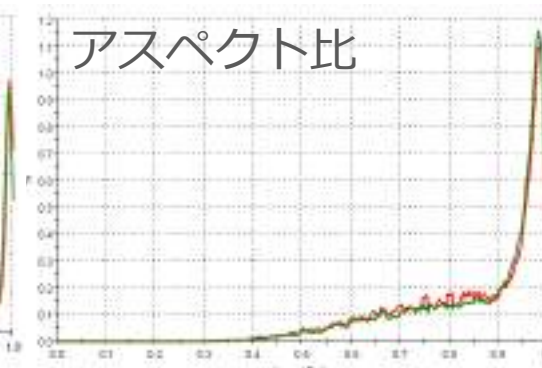
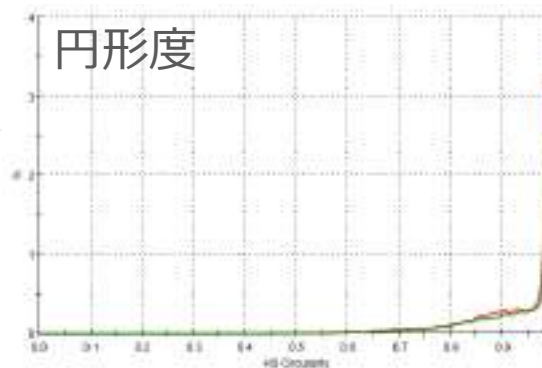
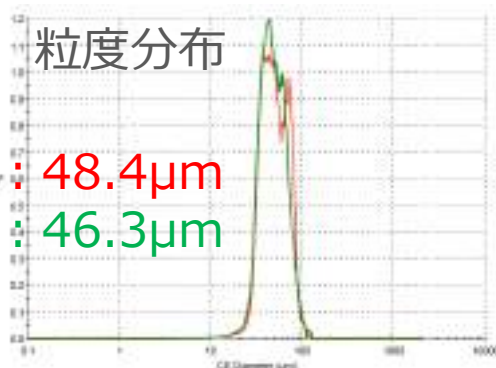
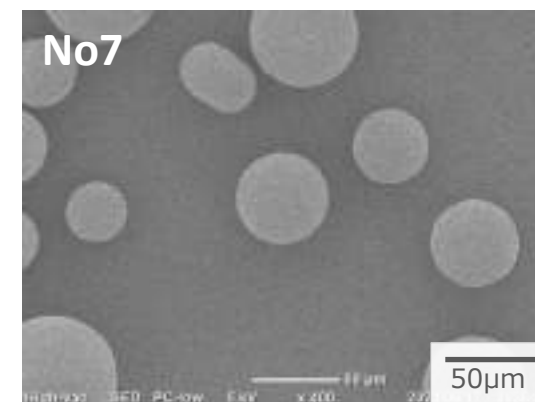
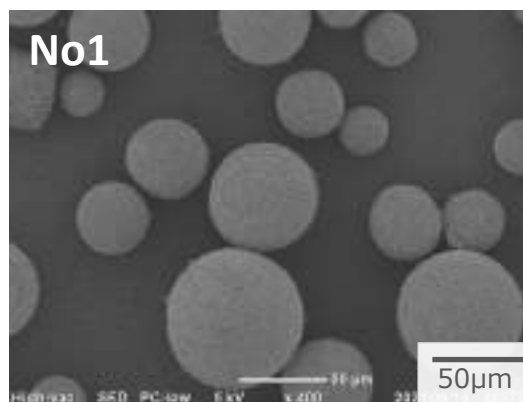


No1	条件A+バインダー添加	50	1						
No2	条件A+バインダー添加+pH調整強	50							
No3	条件A+バインダー添加+pH調整弱	50							
No4	条件A+バインダー添加+水添加	30							
No5	条件B+バインダー添加	50		1.0	10	31	50.9	1.02	中実
No6	条件B+バインダー添加+pH調整弱	50		1.0	7	26	52.2	1.11	中空
No7	条件C	50			10	398	46.3	1.09	中実
No8	条件C+分散剤添加(微量)	50		0.1	10	131	47.3	1.09	中実
	スラリー濃度(wt%)	バインダー濃度(wt%)	分散剤濃度(wt%)	pH(硝酸添加)	液粘度(20rpm mPa·s)	粒度分布(D50 μm)	静かさ密度(g/cm3)	顆粒形状	

No7 条件C

No1と比較し、粒度分布、円形度、アスペクト比、静かさ密度はほぼ同等となった。

ビーズミル時にバインダーを投入することで、工程を簡略化できる。
(※バインダーによっては、泡噛みリスクがあるので注意)



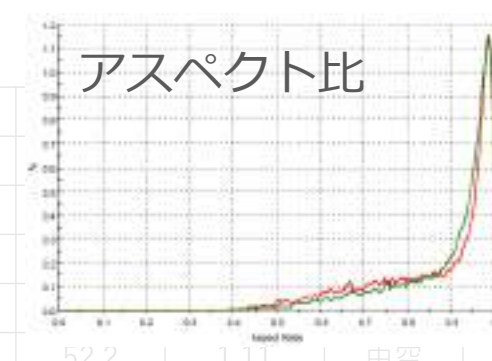
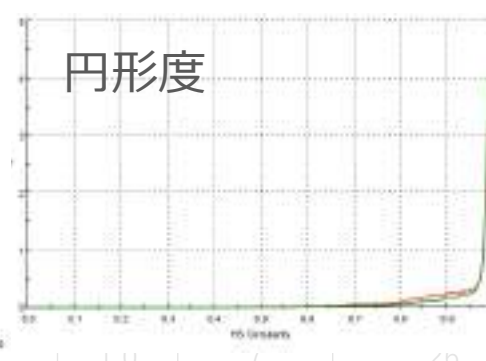
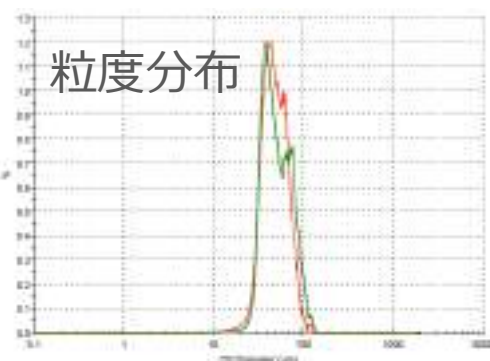
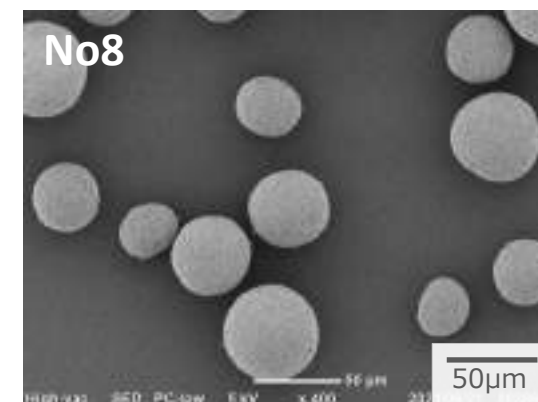
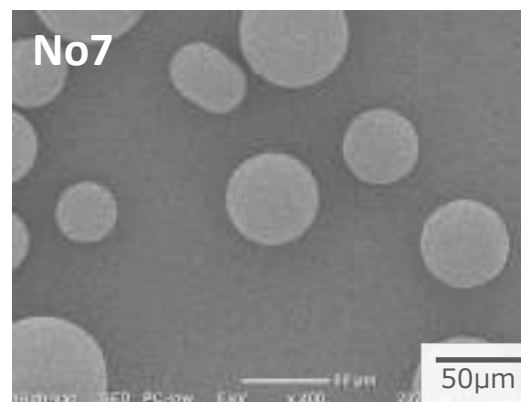
No1	条件A								
No2	条件A+バインダー								
No3	条件A+バインダー								
No4	条件A+バインダー								
No5	条件B+バインダー								
No6	条件B+バインダー添加+pH調整弱	50		1.0	7	26	52.2	1.11	中空
No7	条件C	50			10	398	46.3	1.09	中実
No8	条件C+分散剤添加(微量)	50		0.1	10	131	47.3	1.09	中実
		スラリー濃度(wt%)	バインダー(wt%)	分散剤(wt%)	pH(硝酸添加)	液粘度(20rpm mPa·s)	粒度分布(D50 μm)	静かさ密度(g/cm ³)	顆粒形状

No8 条件C+分散剤添加(アルミナ固形分比0.1w%)

微量の分散剤を添加した所、No7と比較して、粘度が398→131mPa・sと低下したが、粒度分布、形状はほぼ変わらなかった。
(若干円形度が上がった。)



分散剤の添加は最低量から実施することが望ましい。



No1	条件A+バインダー添
No2	条件A+バインダー添
No3	条件A+バインダー添
No4	条件A+バインダー添
No5	条件B+バインダー添
No6	条件B+バインダー添

No7	条件C	50		1.0	10	398	46.3	1.09	中実
No8	条件C+分散剤添加(微量)	50		0.1	10	131	47.3	1.09	中実
	スラリー濃度(wt%)	バインダー濃度(wt%)	分散剤濃度(wt%)	pH(硝酸添加)	液粘度(20rpm mPa・s)	粒度分布(D50 μm)	静かさ密度(g/cm ³)	顆粒形状	

まとめ

- ✓ ファインセラミックスのプレス成型用途のスプレードライ顆粒は、中空より中実顆粒が焼成体密度が上がる = 高性能となる。
- ✓ 中実顆粒を製造するには、凝集系のスラリーの調製が必要となる。
- ✓ 分散剤の微量添加は、中実顆粒構造を維持できることがある。
- ✓ 今回の実験では、分散系スラリーから凝集系スラリーに調製し、中実顆粒を製造することはできなかった。
出発のビーズミル調製時に凝集系スラリーを設計することが大事である。