

特殊スプレーノズルを用いた分散・混合・微粒化技術*

Development of Spray Nozzle System and its Application to Dispersion-, Mixing-, and Atomization-Technology

羽柴智彦**† 庄野厚***
HASHIBA Tomohiko SHONO Atsushi

Abstract We have developed special spray nozzle systems, which can be applied to dispersion, mixing, and atomization of fluids. Through the specially made spray nozzle, high speed swirling gas flow is generated, where liquid phase can be easily dispersed and atomized due to its strong shear stress, resulting in a good performance in various industrial processes. In this article we introduce the basic feature of our spray nozzle system, and its various applications to dispersion, mixing and atomization, including nanoparticle generation technology.

Keywords: Spray nozzle, Dispersion, Mixing, Atomization, Nano-mist

1. 緒言

液体を微粒化あるいは乳化する方法には、機械的な処理法として、高速回転分散、高圧ホモジナイザー、コロイドミルなどを用いた方法がある。また、機械的処理法以外では、超音波を用いた乳化法等がある。いずれも、液体に強い剪断力をかけて微粒化を行う方法である。また、液液分散にこれらの方法を用いれば、数 μm 以下の比較的液滴径分布の狭いエマルションの生成が可能であるが、希望する任意の液滴径や液滴径分布の小さく安定なエマルションを生成させることは一般的に困難であり、大きなエネルギーと処理時間が必要とされる。さらに大量処理も懸案である。

また、高粘度材料、生体由来の熱や圧力に弱い物質の微粒化も困難であり、対応出来る材料も限られる。

エアアシスト型スプレーノズルは、気体として空気や各種ガス、蒸気をノズル先端から高速気流として噴出させ、その気体のもつ運動エネルギーにより、その中に噴出させた液体を微細化する方式のノズルである。このノズルの特徴は、比較的低压で高速気流が得られるため液体の微粒化が進むこと、また高粘性液体の微粒化にも適している点である。ノズルを用いたプロセスは、バッチ処理では無くライン処理であり、大容量の処理も可能であり、工業化にも適している。

弊社では、高速気流が渦巻噴射となるように工夫した特殊ノズルを開発し、様々な分野へ応用展開を試みている。

本稿では、事例の紹介を中心に解説する。

* 2015. 8.21 受付

** 株式会社 ウイングターフ 〒101-0031 東京都千代田区東神田 1-5-6
TEL: (03)3864-8231 FAX: (03)3864-8231 E-mail: info@wingturf.com

*** 東京理科大学工学部工業化学科

† (株)ウイングターフ

2. 特殊ノズル[1]

Fig.1 に開発したノズルの概略図を示す。ノズル側面から供給された気体は、ノズル先端から高速気流として吐出される。このとき、気体がノズル内の整流部を通る際に、高速旋回流となって吐出されるようにしてある。ポンプ等でノズルに供給された液は、ノズルから出た直後に高速旋回する気相中で浮いた状態で微細化される。

ノズル内の液体流路が比較的大口径のため、水などの低粘性液体からエマルジョン・グリース状の高粘性液体、さらには固形物を含むスラリーなどの微粒化が可能である。また、微細化されたミストは均一粒径、表面電荷を持たない事を特徴とする。

3. 微粒子選別発生法を用いた単一分散ナノミストの発生

3.1 分別容器による微粒子の選別

特殊スプレーノズルから得られる微粒液滴の径は数 μm であるが、Fig.2 に●で示したように単一分散と呼ぶには分布が広い。

そこで、Fig.3 に示すような分別容器を開発した[2]。容器上部から噴霧された微粒液滴は、コーン型整流管に従って容器下部へと到達する。微粒液滴は、ノズルから噴出された空気による上昇流により、底部で反転する。その際に滴径の大きな粒子は、気流とともに反転できずに容器底部に衝突する。さらに環状の上昇部には、孔径の異なるバフプレートを通る際にサイズの大きな液滴は滞留ならびに合一をおこし、容器底部へと落ちていく。このようにして分級が繰り返されることで、出口から出てくる微粒液滴の滴径分布を単分散に近

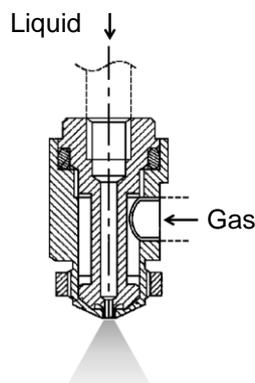


Fig.1 Schematic diagram of the spray nozzle.

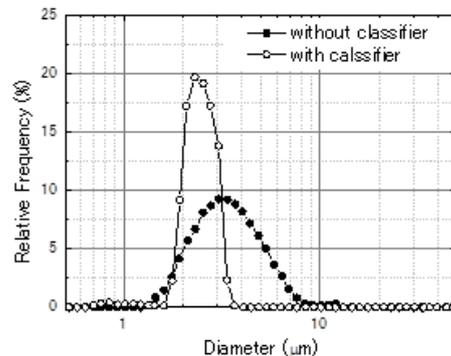


Fig.2 Droplet size distributions using the spray nozzle (liquid: water).

づけることができる。Fig.2 に○で示したものは、●と同じ条件で噴霧したものを分別容器を通した結果であり、噴霧した液体は水である。分別容器を通すことで単分散に近い液滴が得られていることがわかる。なお、この例では平均液滴径が $2.5\mu\text{m}$ 程度であるが、この液滴径は特殊スプレーノズルに供給する液量や空気流量を操作することで 100 nm 以下に制御することが可能である。

3.2 固体粒子を含むエアロゾルの調整

この微粒子選別発生法では液滴の微粒化に限らず、水溶液に溶解させた成分を噴霧微粒化し、エアロゾルを調整することも可能である。Photo 1 は、アルブミン水溶液を調製し、噴霧した結果である。原料 (Photo 1(a)) に比べ、本装置による処理を行うことで、Photo 1(b) に示すように $0.1\sim$ 数十 μm の均一粒径の粒子を熱・圧力変性することなく、発生させることが可能である[3]。また、後述の二液相同時供給用のスプレーノズルを用いれば、2種類の物性の異なる素材の混合も同時

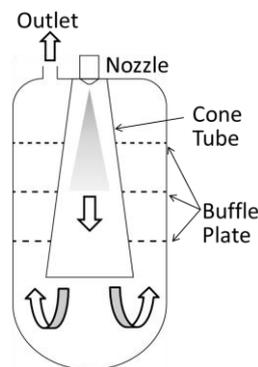


Fig.3 Schematic diagram of fine particle classifier.

に行うことができる。高粘度液剤の使用が可能で、熱・圧力を必要としないこと、生成するエアゾルの粒子径を数 10 nm～数 μm (2～5 μm 程度)の範囲で制御できるなどの特徴から、ネブライザー投薬システムへの展開も期待できる。

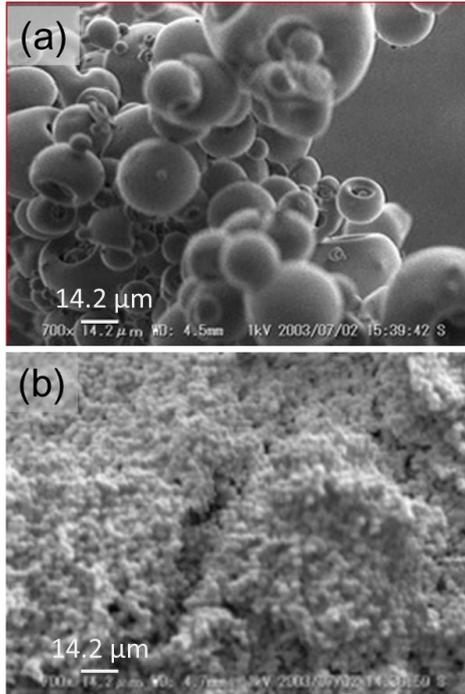


Photo 1 SEM images of Albumin.
(a) raw material (b) after treatment

4. スプレーブレンド法を用いた分散・混合技術とその応用

4.1 スプレーブレンド法[4]

スプレーブレンド法を Fig.4 に示す。スプレーノズルの構造は基本的には Fig.1 に示したノズルと同一のものであるが、液体の流路を二重管にし、二種類の液体をノズル先端まで独立に送液できるようにしてある[5]。ノズル先端から流れでた液体は気体の高速旋回流により微小液滴となり分散・混合が行われる。ノズルの直下にはバッフルプレートが配置されており、噴霧・微粒化された液体をこのバッフルプレートに衝突させることで捕集し、再液化する。実際の装置構成は Fig.5 のようになる。なお、Fig.5 はエマルション調製用のものである。

Fig.4 に示したものは液・液混合を目的としたノズルを用いているが、固・液分散を目的とした場合には、Fig.1 に示したノズルを用いる。また、このバッフルプレートで捕集・再液化時に気泡の混入は認められず、脱泡効果があることが確認されている。

4.2 エマルション調製への応用

エマルションは化粧品、食品、医薬等の分野で広く利用されており、数多くの生成方法が検討されている。通常の製造工程ではホモジナイザー等による機械的攪拌が用いられているが、エネルギーロスが大きく、また高粘度系では液滴径を小さくすることに限界がある。ここでは、エマルシ

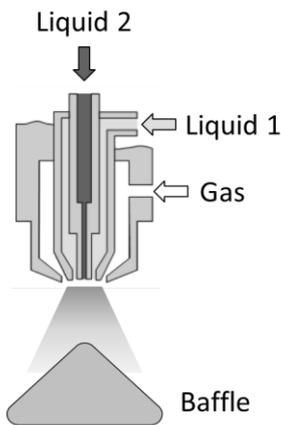


Fig.4 Concept of the spray blend system.

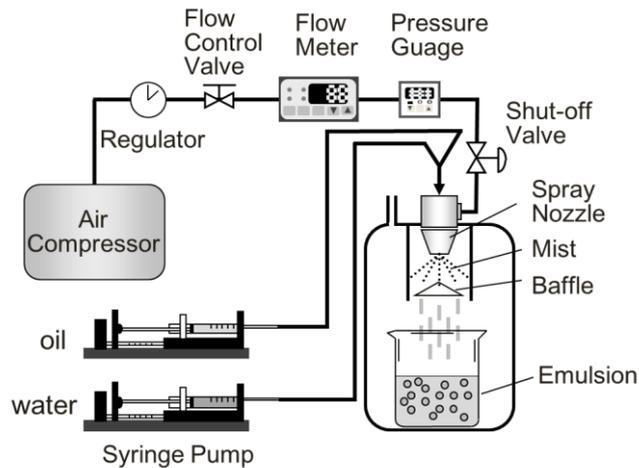


Fig.5 Experimental setup of the spray-blending system for emulsion preparation.

ンの調製にスプレードブレンド法を用いて検討した例を二つ紹介する。一つは、サーファクタントフリーの O/W エマルションの調製[6]で、もう一つは軽油と水からなるエマルション燃料(W/O エマルション)の調製[7]である。いずれの調製においても装置は Fig.5 に示したものをを用いた。

① O/W エマルションの調製[6]

水相にはイオン交換水（粘度 0.91mPa·s）を、油相にはサラダ油（粘度 45.0mPa·s）を用いた。調製は室温で、油相と水相の流量比を 1:5 に固定し、トータルの液流量（油相流量+水相流量）は 5.64~16.9mL/min で、空気流量は 4~22L/min の範囲で変化させた。この油相と水相の流量比で調製したエマルションは長時間安定であった。なお、生成エマルションの液滴径測定は、主に光学顕微鏡観察から行った。空気流量と分散相液滴径（Sauter 平均径 (d_{32})）の関係を Fig.6 に示す。いずれの液流量においても空気流量の増加に伴い液滴径が小さくなること、また、変動係数も小さくなり、より単分散エマルションに近づくことがわかる。また、一定空気流量で比較すると、二流体の液流量が小さいほど液滴径は小さくなっている。これは、剪断力を決定する空気流量が大きいほど、また液流量が小さいほど、単位体積当たりの液体に空気流から与えられるエネルギーが大きくなるため、より小さい液滴をもつエマルションが生成すると考えられる。

高圧ホモジナイザーを用いた通常の手法では、

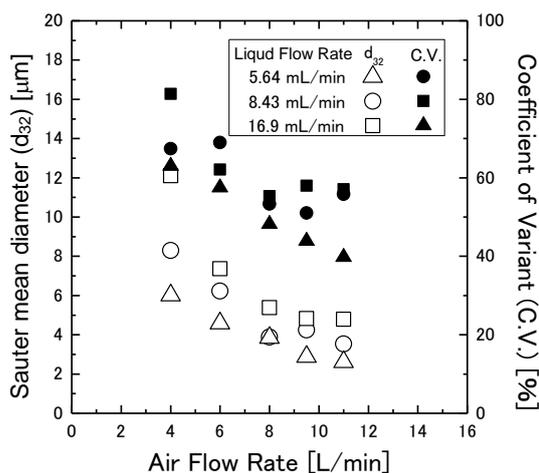


Fig.6 Effect of air flow rate on the mean diameter of the dispersed phase (oil) .

数十時間の処理時間でも、粒径 2 μ m 程度が限界である。スプレードブレンド法では数十秒の処理でナノオーダーの粒径を生成している。

② エマルション燃料 (W/O エマルション) の調製[7]

エマルション燃料とは、灯油、軽油、重油などの液体化石燃料と水に対して、界面活性剤や安定化剤などの乳化剤を添加し、混合・乳化することによって得られる水が微小液滴として燃料油中に分散した燃料のことである。窒素酸化物（以下 NOx）排出量の低減や、燃料効率向上などの利点から注目を集めているエマルション燃料は現在、ホモジナイザーなどを用いた攪拌法などにより調製されているため、貯蔵の観点からエマルションに高い安定性が要求される。そのため、通常は少量の界面活性剤と 20~40 % 程度の水を混合させ、安定化を図っている。スプレードブレンド法では、エマルションの連続調製が可能であり、必要時に必要量を調製できるため、この方法で調製したエマルションには、それほど高い安定性は要求されない。

油相として市販の軽油を、水相としてイオン交換水を用い、界面活性剤として Span80 を油相に対して 1.28 wt% 添加して用いた。液相の合計流量が 60 mL/min で一定になるようにし、二流体の流量比を変化させて水相体積が 5~40 vol% になるように調製したエマルションの平均液滴径を測定した結果を Fig.7 に示す。いずれの水相体積分

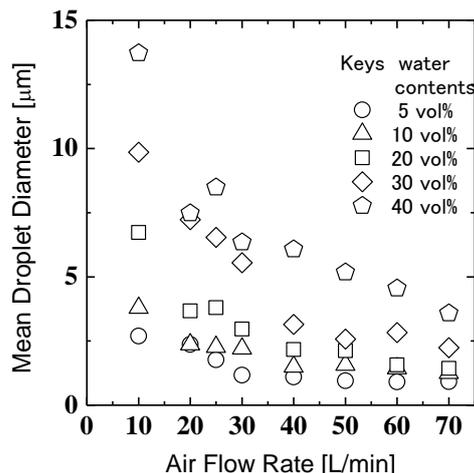


Fig.7 Effect of air flow rate on the mean diameter of the dispersed phase (water) .

率においても、空気流量の増大とともにエマルジョン燃料の分散相液滴径は減少している。これは、O/W エマルジョンの調製の場合と同様に空気流量の増大によって 2 液相にかかる単位体積当たりの剪断力が増大し、液滴の微細化が促進されたためであると考えられる。また、いずれの空気流量においても水相体積分率の増大にともない分散相液滴径が増大した。水相体積分率の増大により、空気流から水相に与えられるエネルギーが低下し、水相の微細化が抑制され、分散相液滴径が増大したと考えている。

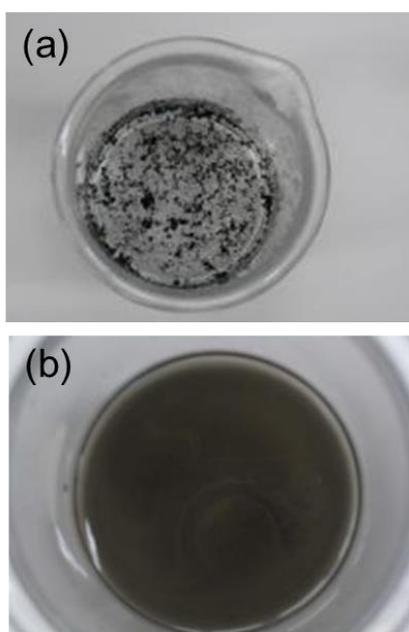


Photo 2 Suspension of carbon nanotubes.
Solvent: 10wt% PVA aq. Soln.
(a) initial condition (b) after treatment

4.3 固液分散系への応用

スプレーブレンド法は、混合のみではなく、分散手法としても使用できる。ここでは、カーボンナノチューブ[8]、ポリマー粒子[9]、フッ素樹脂粒子[10]の分散に関して紹介する。

① カーボンナノチューブ分散液の調製[8]

分散溶媒としてポリビニルアルコール (PVA) の 10wt% 水溶液を用いた。これにカーボンナノチューブの粉末を添加したもの (Photo 2 (a)) をスプレーブレンド法を用いて分散させた。ノズルには Fig.1 のノズルを用いた。調製条件は、液体の流量は 0.50mL/min の噴霧処理である。

スプレーブレンド法による処理後は、Photo 2 (b) に示すように、きれいに分散した。この溶液を基板に塗布・乾燥させ形態の観察を行った結果を Photo 3 に示す。この写真からチューブが破壊されることなく、塗布されていることがわかる。

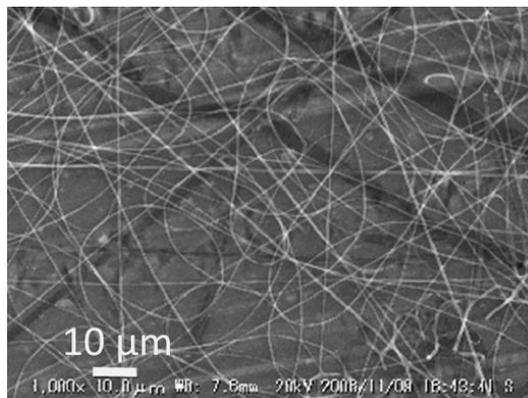


Photo 3 SEM image of dispersed carbon nanotubes.

② ポリマー粒子分散液の調製[9]

ポリマーを融液として、スプレーブレンド装置に供給し、微粒子懸濁液の調製を試みた。用いたのは融点が 40°C のポリ α オレフィン (PAO) である。使用した装置は、Fig.5 に示したスプレーブレンド装置と同様であるが、加熱・保温ができるようにノズルの周りにヒーターブロックを設置し、管路をリボンヒーターで覆った。この装置を用いて、融液温度 70°C、融液供給速度を 0.50 mL/min の割合で水とともに噴霧した。なお、水には分散安定剤として Tween 20 を濃度が 1.0wt% となるように加えた。得られたポリマー微粒子懸濁液の SEM 写真を Photo 4 に示した。粒子径は、動的光散乱法 (DLS) で測定したところ約 180 nm であり、ポリマーナノ粒子の懸濁液であることが確かめられた。

③ フッ素樹脂粒子分散液の調製[10]

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に代表されるフッ素樹脂は、一般に、耐薬品性、非粘着性、低摩擦特性を有することから、さまざまな用途に使用されている。したがって、フッ素樹脂を微粒化できれば、さらなる用途開発が期待できる。テフロン微粒化をスプレーブレンド法を用いて試みた。市販のポリテトラフルオロエチレン粉末 (粒子径約 5 μ m) をエタノールに 20 wt% の濃度になるように添加し、懸濁液を調製した。

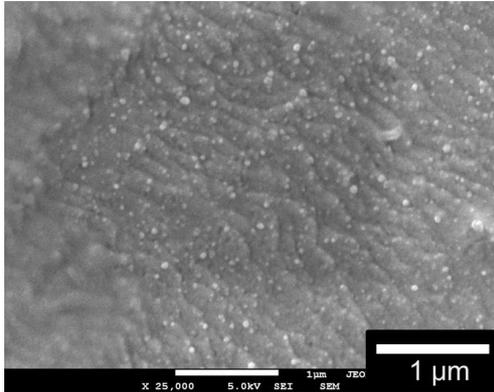


Photo 4 SEM images of polymer (PAO) nanoparticles.

この懸濁液を Fig.1 に示した一液用ノズルを使用したスプレーブレンド装置で処理を行った。なお、噴霧用の気体としては過熱水蒸気(温度:180 °C、圧力:0.5 MPa)を用い、懸濁液の送液速度は2.5 mL/min である。回収したポリテトラフルオロエチレン粒子懸濁液を乾燥させ SEM による観察を行った。

Photo 5 (b) に示すように、粒子径が 50 nm 前後の粒子が多数含まれるナノ粒子が観察された。使用したポリフルオロエチレン粉末の平均粒子径が 5 μm 程度 (Photo 5 (a)) であることから、分散とともに微細化が進行したと考えられる。

また、フッ素樹脂の特徴の一つに低摩擦特性がある。そこで、得られたポリテトラフルオロエチレンナノ粒子の懸濁液をベースオイルとしてポリ α オレフィン (PAO) に添加して摩擦係数を測定した。測定には、ブロックオンリング摩擦試験機 (LFW-1、Falex 社製) を使用した。結果を Fig.8 に示した。図から分かるようにポリフルオロエチレンナノ粒子を添加した PAO の摩擦係数は、平均値で 0.01、最小値では 0.007 であった。ベースオイルである PAO の摩擦係数が 0.12 (最小値で 0.08) であり、ポリテトラフルオロエチレンの摩擦係数として知られている最低値は 0.04 である[11,12]。これに比べると、今回スプレーブレンド法で調製したフッ素樹脂粒子ははるかに小さい摩擦係数を有していることが分かった。このフッ素樹脂粒子は、各種コーティング剤、船舶塗料、機械潤滑油、固体潤滑剤等への適用が期待される。

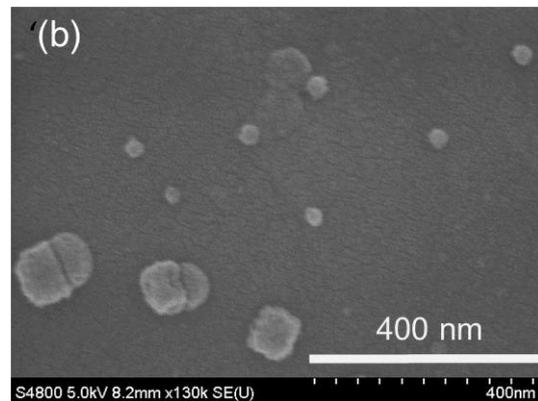
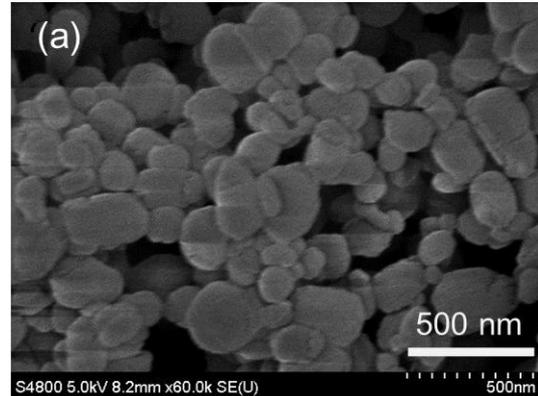


Photo 5 SEM images of polytetrafluoroethylene particles.

- (a) raw materials
- (b) after treatment of spray-blending with super-heated steam

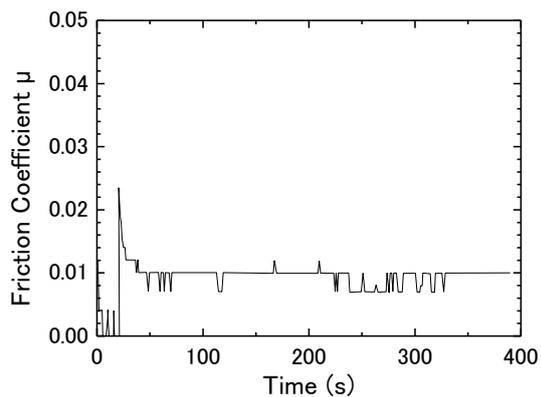


Fig.8 Effect of polytetrafluoroethylene nanoparticle addition on friction coefficient. Base oil: poly- α -olefin (PAO)

4.3 反応系への応用

スプレーブレンド法では、先に述べたように、二液を個別にノズル先端の噴霧部分に供給することが可能である。これを利用すると反応性の二液を噴霧直前で混合し、反応開始と同時に微粒液滴化させることができる。さらに微小液滴は反応容積が限られているため、反応量もしくは反応速度を制御することも可能である。ここでは、スプレーブレンド法を用いてニッケルナノ粒子の調製を試みた事例[13]について紹介する。

ニッケルナノ粒子は、触媒、磁性材料、積層セラミックコンデンサにおける電極等への利用が期待されている素材である。このような用途と特性を発揮するには、粒子径が数 10 nm オーダーのサイズであることと均一な粒子径を持つことが必要とされる。ニッケルナノ粒子の合成には様々な合成方法が提案されているが、ここではニッケルイオンの還元剤（水素化ホウ素ナトリウム）による還元法を用いた。強力な還元剤を使用すると、混合後、即座にニッケルが還元されてしまうことから、反応を制御することが困難であるとされているが、混合後に微小液滴に分散するスプレーブレンド法であれば適用可能と考えた。

原料溶液は硝酸ニッケルを 0.04 mol/L の割合で含むエタノール溶液とし、還元剤溶液は、水素化ホウ素ナトリウムを 0.1 mol/L の割合で含むエタノール溶液である。これらの溶液をそれぞれ 1.25 ml/min の流量（合計流量：2.5 ml/min）でスプレーブレンドシステムに供給した。噴霧用の気体には窒素を用い、2.5 MPa の圧力で供給した。このようにして調整したニッケルナノ粒子の SEM 観察写真を Photo 6 に示す。

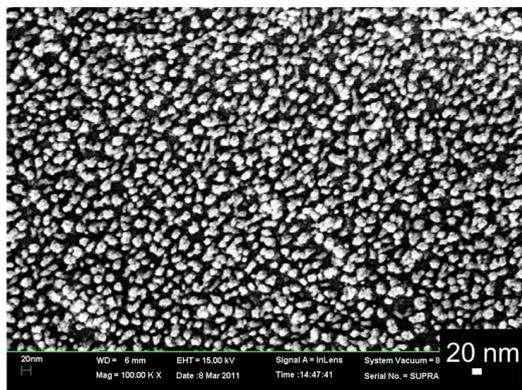


Photo 6 SEM image of nickel nanoparticles.

写真からわかるように、直径にして 10~20 nm のニッケルナノ均一粒子が生成していることがわかる。このように、従来の手法では、100nm 以下のニッケル、銅、銀等の均一粒子の生成は困難であるが、スプレーブレンド法により可能となった。さらに、大量生成も可能である。

5. 結言

弊社開発の特殊スプレーノズルの概要と、スプレーノズルを応用したナノ微粒子選別発生法および、混合・分散のスプレーブレンド法について紹介した。応用例に示したように、スプレーブレンド法を用いることで、低エネルギーで通常は困難と言われるナノ化処理を容易にした。

さらに、この特殊スプレーノズルを応用した分散・混合・微粒化技術の特徴をまとめると以下のようなになる。

- ① 熱・圧力変性等に弱い材料に対応出来る。
- ② 反応が瞬時であり、コントロールが容易であり反応性の高い物質、逆にナノ化する事により反応面積を大きくし、反応性が低い物質の処理が可能である。
- ③ 高粘度材料（数十万 cP 以上）に対応可能であり、「混合」と「混練」の区分を無くしている。
- ④ 液×液、固×液、気×液の反応が容易。
- ⑤ コーティングやカプセル化が容易

以上のように、本手法により、従来技術では対応が困難であった材料の処理が可能となった。さらに、大量処理も容易であることから、プラント化にも適する。

「ナノ」というキーワードでの研究・開発が様々な業種・業界で本格化している。弊社の技術がその発展の一助になれば幸甚である。

参考文献

- [1] Hashiba, T., Spray Nozzle Device, Japanese Patent, No.126587 (2002).
- [2] Hashiba, T., Globular Protein Powder and Method for Producing the Same, Japanese Patent, No.060330 (2005).
- [3] Hashiba, T. and Nomura, T., Mixing Apparatus, Japanese Patent, No.261659 (2004).
- [4] Hashiba, T., Nozzle and Mixer Using It, Japanese Patent, No.259950 (2008).
- [5] Wakayanagi, Y., Shono, A., Otake, K., Satoh, K.,

- Nomura, T. and Hashiba, T., Preparation of O/W Emulsion Using Spray Blend Mixer System (in Japanese), Proc. of The 39th Autumn Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan , R107 (2007).
- [6] Fujisaki, S., Takahashi, T., Kobayashi D., Otake, K., Shono, A. and Hashiba, T., Preparation and Characterization of Emulsion Fuel Using Spray Blend Mixer (in Japanese), Proc. of The 42nd Autumn Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan , H101 (2010).
- [7] Hashiba, T., Method and Device for Producing Carbon Cluster Liquid Dispersion, Japanese Patent, No.179507 (2008).
- [8] Shono, A., Kato, A. and Hashiba, T., Preparation of Polymer Nanoparticles Using Spray Blend Method, Preprints of Seikei-kakou Annual Meeting 2010, 175-176 (2010).
- [9] Hashiba, T. and Shono, A., Fluororesin Particles, Japanese Patent No.040539 (2014).
- [10] Makinson, K.R. and Tabor, D., Friction and Transfer of Polytetrafluoroethylene, Nature, Vol. 201, 464-466 (1964).
- [11] Uruena, J. M., Pitenis, A. A., Harris, K. L. and Sawyer, W. G., Evolution and Wear of Fluoropolymer Transfer Films, Tribology Letters, Vol. 57, Article No. 9, (2015).
- [12] Hashiba, T. and Shono, A., Method for Producing Fine Particle Using Reaction in Air, Japanese Patent, No.216941 (2013).
-