

# 固 体 の 乾 燥

阪大工学部助教授 大 竹 傳 雄

## 1. 緒 言

乾燥という語にはまだ物理的に明確な意義が與えられていないが、一般に物質中に含まれる比較的少量の液体一多くは水を熱的手段によつて除去する操作を意味している。従つて乾燥と蒸発との明確な区別はつけ難く、廣義には濾過、圧搾、遠心分離などの機械的脱水操作もこれに含まれるが、最も廣く工業的に行なわれているのは蒸発乾燥法である。一般には大部分の水分を機械的方法によつて除いたのち、蒸発法によつて仕上げるのが常道である。

乾燥の目的は多様性に富むものであるが、多くはつぎの項目のいづれかに該当する。1) 次の操作の取扱の上 2) 最終製品としての仕上げ 3) 運搬費の軽減、4) 行程中の他の装置の作業容量の増加 5) 貯蔵中の品質の保存 6) 廃物、副産物の利用価値の増進などが挙げられる。

乾燥は行程中の他の操作と固有の關係にあり、濾過、遠心分離等に引続き、粉砕、包装につながるもので、この点からも乾燥はしばしば仕上げ行程と見做される。乾燥は多く機械的脱水操作によつて行われるが、これは固体から液体を除去するのに機械的に行う方が熱的、即ち蒸発によるより、容易であるためである。

## 2. 乾燥の基本的概念

絶縁した棚上の砂のような多孔質、不溶解性固体の乾燥について考察しよう。砂の表面は、表面を通過する高温の乾いた空気にさらされている。水を蒸発させ固体を加熱するに必要な熱はすべて高温の空気から固体へ傳熱によつて直接支給され、蒸発した蒸気は固体表面から空気本体中へ拡散によつて運ばれる。即ち固体の乾燥では

- 1) 液体の蒸発に必要な熱の移動、
- 2) 内部水分或は蒸発した液としての物質移動の2つの過程が同時に起り、この各過程の速度を支配する因子が乾燥行程の速度を支配することになる。工業的乾燥器では使用する傳熱方法如何によつて根本的に異ってくるが、然し傳熱機構にかゝらず、熱は先づ固体の外表面に傳り、ついで内部に移動する。高周波乾燥の唯一の相違点は熱が内部で発生し、外表面より固体内部が高温となることである。

乾燥における物質移動は 1) 固体内の液又は蒸気とし

て、2) 濡つた表面より蒸気として運ばれるものであり液の濃度勾配は固体内の液の流れ機構にもとづくものである。

## 3. 外部條件と内部條件

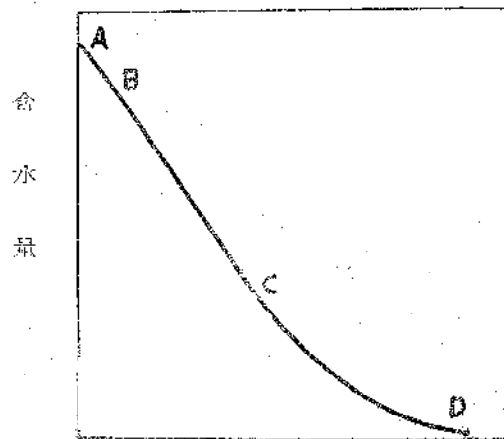
固体の乾燥過程をしらべるには固体内の液体移動機構と乾燥速度に關する温度、湿度、流速等の外氣條件の影響などが關係する。前者は内部條件の基本的研究であり、後者は基礎的ではないが、その結果が直接大きな実用性を持つためにより廣く一般に行われている。

固体内の液の移動の原因は固体の構造にもとづく幾つかの機構によるものであつて、その主なるものとして、1) 均一相内の拡散、2) 粒状、多孔質固体内の毛細管流れ、3) 固体の収縮に基づく液体の移動、4) 重力による移動、5) 蒸発、凝縮の連続による移動などが挙げられるが、この中の何れに支配されるかは材質にも又乾燥の進行中でも變化するものであつて、一律に説明できるものではない。

外的條件の影響に關する乾燥の研究が固体の乾燥特性をしらべる上に用いられる最も一般的な方法で、これはかくして得られる結果が乾燥器の設計、運転に直接利用されるためである。主要な外部因子として温度、湿度、気流、固体の形状、攪拌、支持法等が挙げられ、これらがすべて一つの問題で必ずしも共存してくるわけではない。

## 4. 乾燥機概

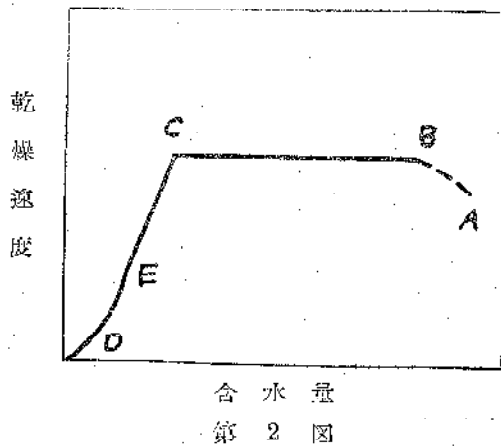
乾燥速度を測定することは乾燥の機構を明かにするた



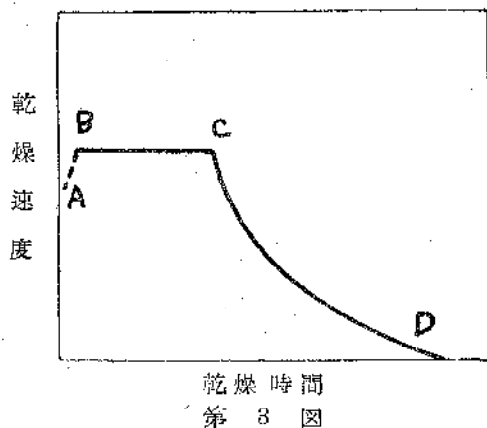
時 間  
第 I 図

めにも極めて重要である。この結果を図に表わすには先づ重量の減少から含水率を求め、これと時間との関係として表す(第1図)。この曲線は先づ固体の自由水面より蒸発によつて水分を失い、続いて徐々に減少する自由表面からの蒸発が起り、最後に水は固体内部で蒸発する一般の場合を示したものである。さらに乾燥をつづけると最早や外気条件一定な限り乾燥の進行しない限度に達する。これを平衡水分と云い、乾燥すべき固体の特性であり、温度、湿度の外気条件によつて定まつてくる。一定条件のもとで乾燥される水分量は全含水量からこの平衡水分を差引いたものであり、これを自由水分と云う。

第1図は乾燥速度が時間或は含水量と共に変化することを示すから、この乾燥速度変化の有様はこの曲線を微



分し、第2、3図の如く固体中の自由水分と乾燥速度、或は時間と乾燥速度との関係として示した方がはつきり



する。このように表した曲線を乾燥速度曲線という。これは一本の円滑な連続したものでなく、従つて乾燥の全期にわたつて単一の乾燥機構が支配するものでないことが知られる。

各曲線のBCの部分恒率乾燥期と云われ、第1図では一定の勾配の直線で示され、これは第2、3図では水平の直線となる。第1図の曲線部CDは減率乾燥期と云われ、第2、3図に示す如く、乾燥の後期をとうして連続的に減少する速度を以て特色とする。点Cは恒率期の終

点であり、減率期の開始点で、この点を限界水分という。ABで示される部分は材料の加熱等に用いられる定常状態(即ち恒率乾燥)への準備期であつて、さしたる意味を持たない。

### 5. 恒率乾燥

この期間中は、乾燥は固体表面の自由水面からの蒸発によつてつけられるもので、蒸発速度は本質的には固体の存在には無関係で、固体の存在しない自由水面から同一外気条件における蒸発速度に相当する。かかる場合には乾燥速度は固体表面の空気薄膜を通して気流本体中への蒸気の拡散速度によつて定まる。この蒸発の一定速度が表面を一度温度に維持しようと動き、外部から他の熱作用のないかぎり、湿球温度に接近する。然し対流の他に輻射、傳導等によつて蒸発面に熱が伝わると、温度は外気と湿球温度の間に上り、従つてやや高い恒速度となる。湿り固体へ熱が高温度より傳導によつて伝わるときには、対流による傳熱は重要性はすくなくなつて、湿球温度よりもむしろ液体の沸点が意味を持つようになる。かかる場合は乾燥速度は加熱面と同一温度の空気による対流乾燥より可成り速くなる。このことは物体を加熱面と接触させる間接乾燥器に利用されている。輻射の影響は赤外線乾燥における以外は対流傳熱に対して2義的な意味しか持たない。

恒率乾燥期間中液体の蒸発熱が高温度ガス(空気)によつて支給される場合には、物質への傳熱速度と表面からの蒸気の除去速度との間には動的平衡が成立し、この関係は次式で示される。

$$\frac{dw}{Ad\theta} = \frac{h_t(t_a - t_s)}{\lambda} = k_g(p_s - p_a) = R_0 \quad (1)$$

ここに  $A$  (m<sup>2</sup>) は蒸発表面積、 $\frac{dw}{d\theta}$  (kg/hr) 蒸発速度、 $\lambda$  (kcal/kg)  $t_s$  における蒸発潜熱、 $h_t (=h_c + hr)$  全熱移動係数、 $k_g$  物質移動係数、 $p_s$ 、蒸発面の温度  $t_s$  における飽和蒸気圧、 $p_a$  空気本体の蒸気圧、 $t_a$  空気温度である。

$h_t$  が対流傳熱係数のみであれば、平衡状態で  $t_s$  は湿球温度となり、 $p_s$  はその温度の飽和蒸気圧となる。

(1) 式から明かなように恒率乾燥速度  $R_0$  の大きさは次の3つの因子に依存する。1) 熱或は物質移動係数 2) 乾燥媒(空気)にさらしている固体表面積、3) 空気本体と固体の濡れ表面の温度或は湿度差。以上が所謂外部条件である。液体移動の内部機構は恒率速度には関係しない。

**空気速度の影響** 恒率期間における空気速度の効果はこの期間の熱、物質移動速度が固体表面の空気薄膜を通しての熱、物質の拡散によるものであるから、 $h_c$ 、 $k_g$

に関係してくる。この薄膜の厚さは空気の流れの状態に大いに影響されることが知られており、Shepherd ら [Ind. Eng. Chem., 30 388 (1938)] によると平流に平行な流れに対して、

$$h_s = 0.0186 G^{0.8} \quad (2)$$

但し  $h_s$  [Kcal/m<sup>2</sup>°C.hr]、 $G$  は質量速度 [kg/m<sup>2</sup>hr] である。従つて恒率乾燥速度式は

$$\frac{dw}{A d\theta} = \frac{0.0186 G^{0.8}}{\lambda} (t_s - t_a) \quad (3)$$

**輻射、伝導傳熱の影響** 対流による外、輻射又は傳導によつて固体表面が熱を受けるときには動的平衡温度は濕球温度より高くなり、蒸発速度は増大する。実際にも多くの場合、固体表面は濕球温度よりも 1~2°C 高いのが普通である。一般に実験室試験においてはこの輻射傳導の影響が大きくなりやすい状況にあるから、実験室の結果を実際の乾燥器の設計に使用するには過大になりやすく、この点注意すべきである。

この固体表面の真の温度を知るには、対流、輻射傳熱速度を蒸発速度に等しいとする熱収支から推定できる。

(1) 式の蒸気圧差の代りに温度差の項を採用して

$$k_g (p_s - p_a) = k_g' (H_s - H_a) \quad (4)$$

$$k_g' = k_g P (M_a / M_v) \quad (5)$$

$P$  全圧、 $M_a$ 、 $M_v$  は空気、蒸気の分子量であり、一般に空気-水蒸気系では  $k_g' = 1.6 k_g$  である。

輻射の共存するときの熱収支は

$$k_g' A \lambda (H_s - H_a) = h_s A (t_s - t_a) + h_r \varepsilon (t_r - t_s) \quad (6)$$

$h_r$  輻射による傳熱係数 kcal/m<sup>2</sup>m<sup>2</sup>°C,

$\varepsilon$  受熱面の黒度、 $t_r$  輻射源の温度

空気-水蒸気系では  $h_r/k_g' = C_s$  なる実験則を代入して、

$$\frac{\lambda}{C_s} (H_s - H_a) = (t_s - t_a) + \varepsilon \frac{h_r}{h_s} (t_r - t_s) \quad (7)$$

但し  $C_s$  は濕り空気の比熱である。この式は試算法 (trial and error 法) 又は図解法によつて解いて  $H_a$ 、 $t_s$  の値を推定し、引續き実際の乾燥速度を算出する。

## 6. 減率乾燥

既述のように乾燥の過程は不連続的なもので、一定速度の蒸発期間と速度が連続的に減少する期間(図中CD)とからなり、後者は一般に減率乾燥期間と名づけられ、これは恒率乾燥が限界水分で終了するときに始まる。もし要求する最終含水率が限界水分より高いときには乾燥の全期にわたつて恒率乾燥が続き、初期含水率が、乾燥しにくい、例えば石炭、木材の場合のように限界水分以下ときには初めから減率乾燥が始まる。

多くの場合、この減率乾燥は2つの区間に分けられ、不飽和表面乾燥の減率乾燥第1段階と固体内部の液体の移動が支配的な減率乾燥第2段階とである。

**減率乾燥第1段** これは限界水分の直後にあらわれ、この段階の乾燥速度の減少は固体表面の部分的乾燥による有効蒸発面の減少によるものである。この間における有効濡れ表面は多くは含水量と直線的関係にあり、従つて第2圖のCEで示すように、乾燥速度は固体の平均含水率と直線的に変化する。この場合の乾燥機構は恒率乾燥のそれと本質的に同一であるから、恒率乾燥期の乾燥速度に影響する前記の諸因子はこのときの速度にも同様な効果をもたらすものである。

従つて、この場合も(1)式に倣つて

$$\frac{dw}{A' d\theta} = k_g (p_s - p_a) \quad (8)$$

と置く。ただし  $A'$  は或る瞬間における蒸発の有効表面積であつて、これは時間と共に減少して行くものであり一般には乾燥物に対する自由水分  $F$  に比例するものと考えられ、 $A' = mF$  (9)

且乾燥した固体の重量を  $D$  とするとき、含水量  $W$  は  $FD$  に等しいから、

$$\frac{dF}{F} = \frac{m}{D} k_g (p_s - p_a) d\theta \quad (10)$$

尙全表面積を  $A$  とすれば自由水分  $F$  が限界水分  $F_c$  に等しいときには  $A = A'$  であるから、 $m = A/F_c$  であり、これを上式に代入して

$$\frac{dF}{F} = \frac{A}{DF_c} k_g (p_s - p_a) d\theta \quad (11)$$

一定乾燥条件においては  $k_g (p_s - p_a) = R_c$  とおけば、これは限界点における速度、即ち恒率乾燥速度に等しいから、限界点を基準として時間の経過を測定し、任意の自由水分  $F$  までの乾燥所要時間を  $\theta_f$  とすると、

$$\ln \frac{F_c}{F} = \frac{AR_c}{DF_c} \theta_f = k\theta_f \quad (12)$$

これによつて減率乾燥第1段の乾燥時間が求まる。

**減率乾燥第2段** この期間では内部液体の移動速度が乾燥速度を支配する。従つて低含水率の材料を乾燥するにはこの期間が乾燥時間を決定する主導権をにぎる。

内部液体の移動の研究によれば幾つかの支配的機構の可能性が認められ、そのうち特に注目されるものに既述の拡散、毛細管現象、収縮による圧力勾配などがあげられる。

これらのうち拡散による内部水分の移動が最も廣く取扱われ、その他は予備的な考察を受けているにすぎない。拡散方程式を減率乾燥第2段に適用するにさいしては種々の制約が指適されているが、減率乾燥における液体

拡散が支配的な場合には、熱傳導に適用されるのと同じ基本的法則が適用され、種々の境界、初期条件のもとで解かれている。この解は一般に指数函数の無限級数の形をとり、平板の両面より拡散する場合、乾燥時間大となつて高次の項が省略されると、

$$\frac{F}{F^0} = \frac{8}{\pi^2} \exp(-D\theta) \left(\frac{\pi}{2L}\right)^2 \quad (13)$$

$$\text{乾燥速度式の形にして、} \frac{dF}{d\theta} = -\frac{\pi^2 D}{4L^2} F \quad (14)$$

但し  $F$  は  $\theta$  時間における平均自由水分、 $F^0$  は拡散開始時の自由水分、 $L$  は拡散層の厚さの  $1/2$ 、 $D$  は拡散係数である。

本式は拡散係数  $D$  が恒数としての仮定のもとに導かれたものである。然し実際にはかかることは稀で、 $D$  は含水量や外気の温度、湿度と共に変化することが認められている。van Arsdell [Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 43 13 (1947)] は含水量と共に  $D$  が直線的に変化する場の図解法を提案している。又上式は一般に  $F/F^0 < 0.6$  の場合のみ成立し、それ以上即ち含水量の大きいときには  $dF/d\theta$  対  $F$  は曲線となる。

この期間の乾燥時間は (14) 式を積分した、次式によつて求まる。

$$\theta_t = \frac{4L^2}{\pi^2 D} \ln \frac{F^0}{F} \quad (15)$$

倉井三郎氏は上記の拡散方程式の適用の制限から、むしろ次の実験式を採用している。

$$\frac{F}{F^0} = a + b \frac{\theta}{L^2} \quad (16)$$

こゝに  $a, b$  は共に実験的に求むべき定数であるが、これによると  $F/F^0$  は  $\theta/L^2$  と直線関係になる。

一般の固体の乾燥において、拡散式 (15) と、厚さに比例するとする (12) 式の各々に適用される物質を大別すると

(15) 式に従う物質	(12) 式に従う物質
1. 石鹼、ゼラチン、膠	1. 砂、顔料、鉱物等の粗い粒状物
2. 木材、その類似物	2. 大気圧飽和の平衡水分以上の含水率で水分流れの起る物質
3. 澱粉、繊維、紙、粘土等の乾燥の最終段階	

## 7. 限界水分

前記の減率乾燥時間を求めるべく、上式を用いるには限界水分の値を知る必要がある。この値は乾燥速度及び材料の厚さ等によつて同一試料についても変化してくる。このことは表面の含水量が或る特定の値に達したときに恒率乾燥が終了することは明かで、もし乾燥速度大

きくなると、固体内の水分の分布は急となり、平均含水量は表面よりかなり大きくなる。このため限界水分は乾燥速度の増加と共に一般に増大し、層の厚さと共に増加する。

従つて多くは限界水分は充分な乾燥実験を行わずに推定することは難しい。然しこの実験を行えば必要な乾燥時間が求まるし、そのため計算の必要性はなくなることになる。

然しかゝる予備的な乾燥実験の出来ないときには、限界水分の何等かの推定法が必要になるわけで、このため Broughton [Ind. Eng. Chem., 37 1184 (1945)] は粘土や陶土の乾燥についての限界水分の関係式を求めているが、この方法も液体移動の内部機構が拡散による固体の場合にのみ適用されるにすぎず、一般的な予知法は未だ知られていない。

## 8. 乾燥試験

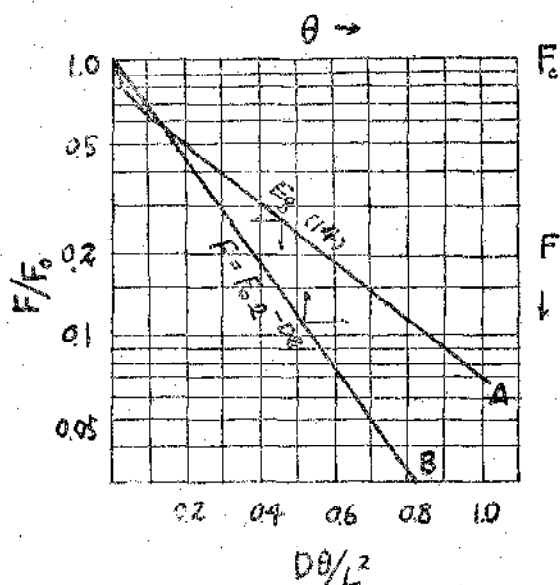
乾燥試験は適当な乾燥器の選定、設計資料の蒐集のために行われるものであり、又既存の乾燥器の効率や容量をしらべ、且製品の質に対する操作条件の影響をしらべる上にも行われるものである。

或る乾燥問題について、設計資料を得、適当な乾燥器選定のために実験を行うに当つては各種の外部条件の影響をしらべる必要がある。そのため実験は適当に実際の装置に類似させた実験装置で行うべきで、これをおろそかにすると思ふぬ誤算の生ずることがある。

結果は先づ第 1 図の如く、乾量基準の含水量対時間の関係を点綴する。この乾燥曲線の特性を解析するには、これを図上微分して、乾燥速度を求める。この乾燥速度を普通目盛の方眼紙上に含水量に対応して第 2 図の如く点綴する。然しこの方法では時間的關係が明かにされないから、第 3 図の如く乾燥速度を時間に対応して示すと乾燥の各段階の時間的關係がはつきりする。含水量の小さい場合、或は乾燥時間の長期にわたるときは同様に速度曲線を両対数方眼紙上に示せば読みやすくなる。

点綴法の第 4 法は減率乾燥において簡単な關係が成立するかどうかを決めるため含水量を時間に対して片対数紙上に点綴する。かかる図上で直線が得られれば (11) 又は (14) 式が成立することを意味する。もし (11) 式が成立するならば、直線の傾斜は恒率乾燥速度  $R_0$  の函数であり、(14) 式が成立すれば、乾燥時間は第 4 図の曲線  $\Lambda$  のように試料の厚さの平方に比例してくる。

第 4 図のように  $\log F$  対時間  $\theta$  の代りに、初期の自由水分  $F^0$  に対する時間  $\theta$  における自由水分  $F$  の比  $F/F^0$  を時間  $\theta$  に対応させると、初期含水量が幾分変化して



第 4 図

も、結果はすべて共通の基準に統一され、縦軸 1.0 を起点とする一本の直線上に配列する便利さがある。又この方法によつて液体拡散が支配的な場合の拡散係数を推定するのに便利である。

**乾燥器装置の試験** 現在運転中の乾燥器の試験目的は設計のための試験とは一般に異り、現在の性能を検定し乾燥器の容量を決めるべく行われるものである。他の条件の性能をしらべる前に現在の性能について行ななければならぬから、前者の目的は後者の附屬にすぎない。

乾燥装置の実験結果は多くは総括熱及び物質収支を取り、乾燥速度或は熱傳達係数を推定するために用いられるもので、連続乾燥装置の試験にさいして採取すべきデータは次の通りである。

1. 入口及び出口含水量
2. 供給速度
3. 入口及び出口ガス温度
4. ガス速度
5. 入口及び出口湿度
6. 入口及び出口の材料温度
7. 出来うれば乾燥器内の種々の点における材料温度
8. 乾燥器内の滞留時間
9. 燃料消費量

乾燥速度により、他の操作条件にも応用できる熱傳達係数が求まる。操作を充分解析するには、異つた操作条件、むしろ供給速度を異えた 2 組のデータが望まれる。

乾燥装置の容量試験に際しては次の諸因子の影響を考察すべきである。

1. 温度を上昇した場合の影響
2. 最終含水量を増した場合の影響
3. 空気速度を上昇させたときの結果
4. 空気流れの均一化の確立
5. 空気を循環した場合の効果について。

## 9. 結 言

固体の乾燥の概要にふれ、その乾燥機械ならびに設計試験について簡単に述べたのであるが、筆者の限られた能力と紙数とでは充分意の盡せない面があつたことを深くお詫びすると共に以下に参考書を記して、その補足としたい。

乾燥機構の入門的なものとして、

化学機械協会編 乾燥と乾燥機械 (藤田重文 固体の乾燥)

物理学的な考察をなした。

押目勇雄著 蒸発、乾燥 (河出書房)

乾燥一般について、

亀井三郎著 空気の調湿、乾燥 (共立社)

Perry, Chemical Engineers, Handbook 1950, 800~884

# 薬 品 の 乾 燥

塩野義製薬株式会社研究所 伯 田 宏

(熊谷教授紹介)

## 1. 緒 言

薬品の乾燥と言つてもその範囲は極めて廣く、今此處で述べようとするのは主として医薬品に就てである。

そもそも製薬工業は他の工業と極めて異つた性格のものであり、従つて乾燥に於ても他と異つた特色を非常に多く持つている。以上薬品の乾燥に於ける特色をあげ、実際に行はれている乾燥方法を述べ、更に近年著しく発達したペニシリン等を例にとつて薬品の乾燥の新分野に触れて見よう。

## 2. 薬品の乾燥に於ける特色

(i) 低温乾燥を必要とする。

薬品は一般に熱に不安定である。薬品のこの性質は乾燥に於て極めて重要な事柄であつて、乾燥温度に非常な制約をうける。即ち一般に低温乾燥を行はねばならない。温度を充分に上げ得ないということは乾燥の能率という点から矛盾する性格であつて、特殊な方法に依らない限りは一般に乾燥は長時間を要す。熱に不安定なものに、ペニシリン、ストレプトマイシン、