

喷雾造粒中形成的各种颗粒形貌和结构

傅宪辉, 沈志刚

(北京航空航天大学 粉体技术北京市重点实验室 北京 100083)

摘要: 喷雾造粒是将溶液或悬浮液等原料喷雾固化后制成一定形状和强度的细小颗粒的一种重要的造粒方法。喷雾造粒通常产生实心的球形颗粒,有时会在颗粒的表面出现多孔、酒窝等形貌。除球形颗粒外,还会产生方形、环形、高尔夫球状、蜂窝状、皱纹状、泡沫状、针状、纤维状等颗粒。另外,空心球、破损的球壳和碎片也会出现,甚至还会出现层状结构的颗粒。这些不同形貌和结构的颗粒在生产 and 生活中具有不同的作用,为了制备这些颗粒必须有意识地控制相关的制备条件,而研究喷雾造粒中各种颗粒形貌和结构形成的机理对于控制制备条件具有重要的指导意义,故本文中对其形成的机理分别进行了阐述。

关键词: 喷雾造粒; 颗粒; 形貌; 结构; 形成机理

中图分类号: TQ 026.5

文献标识码: A

文章编号: 1008 - 5548(2005)02 - 0044 - 06

Review on Morphologies and Structures of Various Granules Forms in Spray Granulation

FU Xian-hui, SHEN Zhi-gang

(Beijing Key Laboratory for Powder Technology, BeiHang University, Beijing, 100083, China)

Abstract: Spray granulation is an important method that can produce fine granules with certain shape and intensity by atomizing solution and suspension and solidifying droplets. Solid spherical granules are often produced in spray granulation, and sometimes some morphologies such as pores, dimples appear in the surface of granules. Besides spherical granules, quadrate granules, annular granules, golf ball-like granules, honeycomb-like granules, wrinkle granules, foamy granules, needle granules and fibers are also produced in spray granulation. In addition, hollow microspheres, broken shells and fragments also form, and even layered granules appear. These granules with various morphologies and structures have different functions in production and living. In order to prepare these granules, the preparation factors concerned must be controlled consciously. It is significant to study the formation mechanism of the morphologies and structures of various granules formed in spray granulation for controlling these preparation factors. The formation mechanisms of various morphologies and structures above are expounded.

Key words: spray granulation; granule; morphology; structure; formation mechanism

收稿日期: 2004 - 08 - 09

第一作者简介: 傅宪辉(1969 -), 男, 博士研究生。

喷雾造粒是借助于蒸发直接从溶液或浆体中制取细小颗粒的方法,所制得的颗粒通常为球形,但在某些情况下,会产生方形、环形等其他形貌的颗粒。而且喷雾造粒制得的通常是成分均匀的颗粒,但在一定的条件下,也出现层状结构的颗粒。为了通过控制制备条件得到所需形貌和结构的颗粒或避免某些形貌和结构颗粒的产生,有必要对颗粒形貌和结构的形成进行深入地认识,本文将对喷雾造粒中各种颗粒形貌和结构的形成机理进行分析和阐述。

1 实心球形颗粒

实心球形颗粒是喷雾造粒中最常产生的一种颗粒。徐华蕊等^[1]用喷雾反应法制备实心球形氧化铈超细粉末。其形成的机理是雾滴在表面张力的作用下收缩成球形。由于整个水解反应、沉淀反应不仅发生在液滴表面,也发生在液滴的中心,在整个液滴内生成了无数的草酸铈晶核,使液滴内部满足体相成核准则,同时前驱体浓度较高满足含固率准则,所以最后形成实心颗粒。

YUN CHAN KANG 等^[2]用两种不同的液体喷雾热解制得 γ -LiAlO₂ 颗粒,一种是氧化铝溶胶和锂盐的胶体混合物,另一种是硝酸铝和锂盐的水溶液,所制得的颗粒分别如图1(a)、(b)所示。从图中可以看出,由氧化铝溶胶和锂盐的胶体混合物制得的球形颗粒表面较粗糙,而由硝酸铝和锂盐的水溶液制得的球形颗粒有光滑的表面。这种表面形貌差异形成的原因是沉淀机理的不同。在氧化铝溶胶和锂盐的胶体混合物这一情况下,锂盐不均匀沉淀在几百埃长的氢氧化铝短纤维上,由于液滴内短纤维流动性差,以致多孔和不光滑的表面形成。而在由硝酸铝和锂盐的水溶液的情况下,由于均匀沉淀从而导致密实和光滑的表面形成。

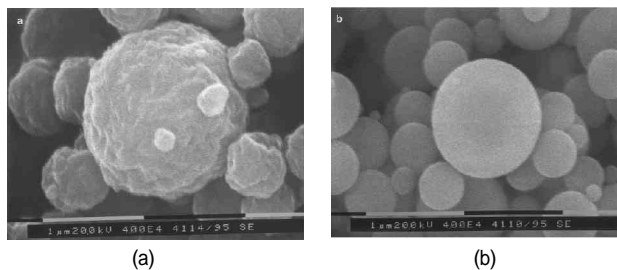


图1 实心球形颗粒

2 方形颗粒

Yoshifumi Itoh等^[3]用硝酸钡和四异丙醇钛的前驱体溶液喷雾热解制得立方体的钛酸钡晶体,如图2所示。其形成的机理是在前驱体的溶液浓度很低时,液滴表面溶质成核时,溶质只在表面生成1个晶核,内部没有晶核。但随着溶剂继续蒸发,液滴内不再产生新晶核,超过平衡浓度的溶质将在这个晶核的表面析出,促使晶核长大,直至液滴完全干燥变为颗粒,最后制备的粉体为单个晶体。由于在喷雾热解炉温度为825~1000℃时,钛酸钡晶体各晶面生长状态不同导致立方体的形成^[4]。

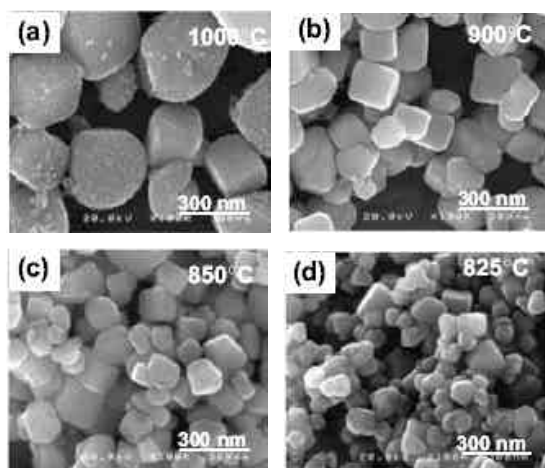


图2 方形颗粒

3 环形颗粒

Zhou X. D. 等^[5]将PMMA溶于丙酮或THF中,再将粒径分布为15~20 nm的SiO₂微粒添加到溶液中,然后用两流式雾化器雾化料液,当气流的流速达到1600 L/h,制得圆环状的颗粒,如图3(a)所示。

这是由于气流流速较大时,粘性力引发液滴变形形成圆环状,干燥后制得圆环状颗粒。

Ferry Iskandar等^[6]将纳米硅石溶胶喷雾干燥制得环状颗粒,如图3(b)所示。这是由于雾滴进入干燥室,由于水的汽化潜热比较高,当少量的水蒸发时,液滴表面的热量被传递给周围的气流,这样导致液滴表面温度梯度的产生,而温度梯度的出现产生溶胶颗粒向液滴表面迁移的热泳现象和引发液滴表面处微循环的表面张力梯度。在溶胶颗粒移向液滴的周边时,由于惯性作用,导致液滴变形,从而产生环状的干燥颗粒。

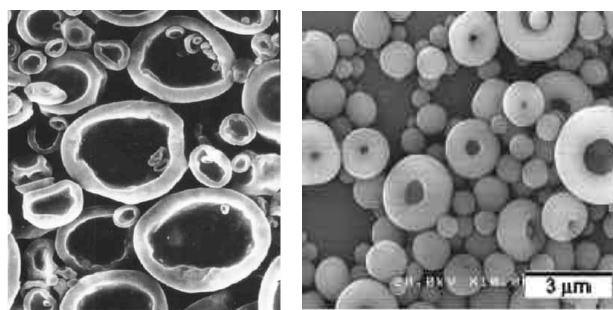


图3 环形颗粒

4 蜂窝状颗粒和高尔夫球状颗粒

Zhou X. D. 等^[7]将溶有PMMA的前驱体溶液喷雾干燥制得蜂窝状颗粒和高尔夫球状颗粒,如图4和图5所示。蜂窝状颗粒的形成是由于溶液中THF和PMMA的之间的相互作用比较弱,当水加入时,由于水是非溶剂,通过氢键和THF相互作用,致使THF和PMMA的之间的相互作用变得更加弱,而PMMA链连接加强,这些链发生交联的同时又被水相分隔,在水和THF蒸发后这些链形成蜂窝状结构的球形颗粒。蜂窝状结构的球形颗粒在温度升到颗粒的熔化需要的温度时,表面的PMMA开始熔化致使表面的小孔开始封闭,从而形成高尔夫球状颗粒。

5 泡沫状颗粒

NOBUO KIEDA等^[8]将溶有Cu₂CO₃(OH)₂或Cu(OH)₂的NH₄OH-NH₄HCO₃的前驱体溶液喷雾热解

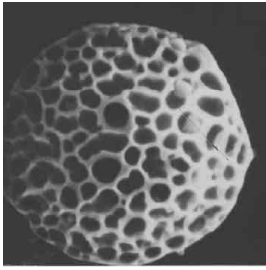


图4 蜂窝状颗粒

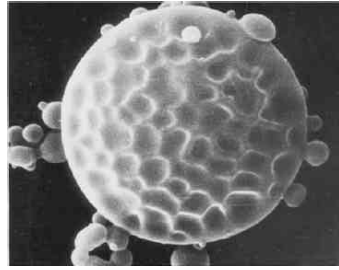


图5 高尔夫球状颗粒

制得泡沫状颗粒,如图6所示。其形成的原因是在热解炉中雾滴表面处前驱体盐分解的气体扩散到空气中,液滴内部的前驱体盐分解出气体由于膜层厚的缘故不会扩散到空气中,而形成一个个微小的气泡。由于分隔的膜较厚阻止小气泡的气体向大气泡内渗透,则这些微小的气泡不会发生聚并,这些微小的气泡连接在一起则形成泡沫状的球形颗粒。

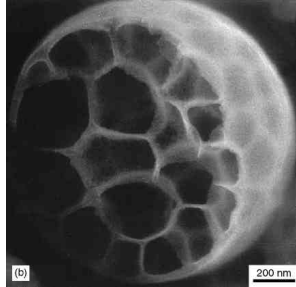
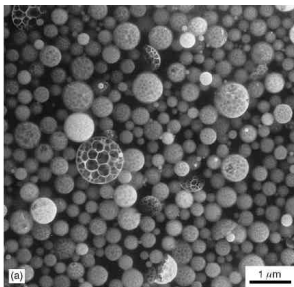


图6 泡沫状颗粒

6 针状颗粒和块状颗粒

C. Sacchetti等^[9]将溶有咖啡因的前驱体溶液喷雾干燥制得如图7所示细小的针状的团聚体。Zhongshui Yu等^[10]将溶有牛胰岛素的的前驱体溶液喷雾冷冻干燥制得块状颗粒,如图8所示。这两种形貌的颗粒形成的机理和上述方形颗粒形成的机理基本相同,所不同的是,咖啡因在该状态下由于各晶面生长状态不同呈现针状形态,而牛胰岛素呈块状。



图7 针状颗粒

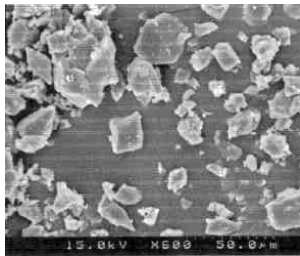
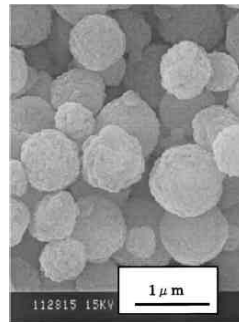


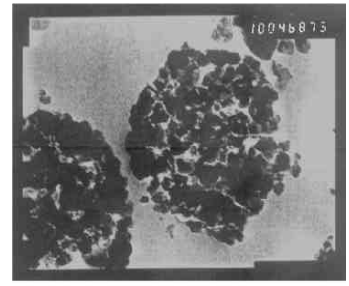
图8 块状颗粒

7 多孔球形颗粒

I. Taniguchi等^[11]采用超声喷雾热解法制得的 $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($M=\text{Mn, Co, Al, Ni}$)的颗粒。从图9(a) SEM图可看出 $\text{LiAl}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 呈球形且有微孔结构,从图9(b)TEM图中可看出 $\text{LiAl}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 球形颗粒是由一些10 nm的初级颗粒凝聚而成。这是由于雾化后的液滴进入热解反应管中,在发生热解反应的同时,水分蒸发以致 $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 结晶析出形成初级颗粒,在范德华力、静电力和液桥力的作用下发生团聚形成 $\text{LiAl}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 球形颗粒,而初级颗粒与初级颗粒之间的堆积空隙形成微孔。



(a)



(b)

图9 多孔球形颗粒

8 空心球状颗粒

傅希贤等^[12]用喷雾热分解技术制备中空球形 CaTiO_3 ,这是因为雾化的液滴进入干燥室后,溶剂蒸发,液滴直径变小,液滴表面溶质浓度不断增加并在某一时刻达到其临界过饱和浓度,成核,生长,互相接触形成外壳,随后,壳内的溶液迅速蒸发同时生成气体膨胀,从而导致形成空心球。

9 破损的球壳形颗粒

喷雾造粒中时常产生破损的球壳,如图10所示。其形成的机理是,在高的干燥温度时,液滴表面蒸发的速度比溶剂的扩散速度快,当液滴表面溶剂蒸发后,由于中心部位溶剂来不及扩散,变成凝

胶壳。随着蒸发继续进行,内部的溶液由于毛细管的作用,从液滴的内部迁移到液滴的表面,蒸发后,溶质沉淀表面,填充在晶粒之间的空隙中,形成光滑的表面。随着干燥的进行,液滴表面干燥固化,液滴内部的核收缩,颗粒的温度上升,超过溶液的沸点,蒸发在颗粒内部发生,如果壳的空隙率太小,水蒸气来不及排出,当壳内气压上升到超过壳的局部部位的强度时,局部部位将出现通气孔,即破损球壳的形成^[13]。

10 碎片状颗粒

在高温喷雾热解中常常出现碎片状的颗粒,如图11所示。这是由于在较高热解温度下,液滴表面干燥结晶形成壳,壳的形成阻止内部液体的蒸发扩散,在高的加热速率下,由于壳内液体急剧蒸发,导致壳内压强过高,引起壳爆炸,形成碎片^[14]。

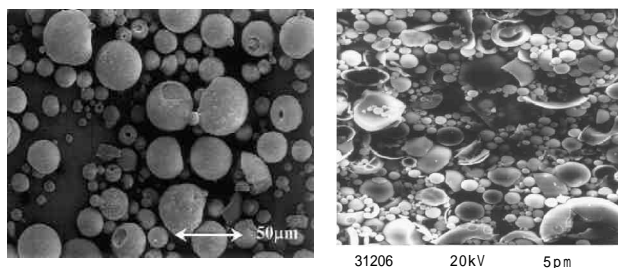


图10 破损的球壳图

图11 碎片状颗粒

11 瓶子状颗粒

Tse-Chuan Chou等^[15]以ACH(aluminum chlorohydrate)为前驱体,丙酮为沉淀剂,通过喷雾沉淀法,制得瓶子状的颗粒,如图12所示。其形成的机理是,ACH前驱体溶液经雾化器雾化成细小的液滴,液滴在离化的风洞中被加速到很高的沉降速

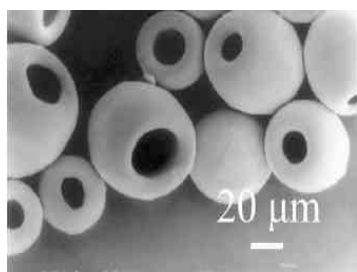


图12 瓶子状颗粒

度,则以很高动量撞击沉淀剂,在碰撞的初始阶段,形成的壳较软,由于碰撞和沿液滴流线的粘性流动而产生的流体应力,导致液滴变成椭圆形。由于碰撞产生的应力波,在液滴的顶部产生拉伸波,导致球壳的上部脱离,从而产生瓶状的颗粒。

12 酒窝颗粒状

喷雾造粒的产品中有时出现酒窝颗粒,如图13所示。酒窝颗粒产生的原因是在已经析出溶质的部分表面的下面,局部区域由于蒸发导致内压过大,从而爆发以释放局部的内压,而后闭塞形成的^[16]。

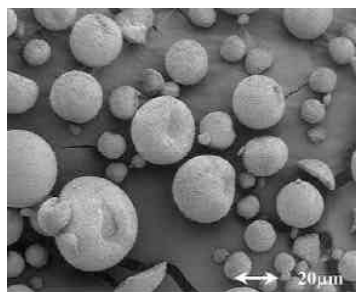
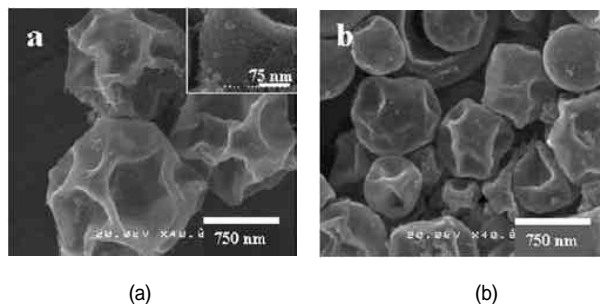


图13 酒窝颗粒状

13 皱纹状颗粒

Camellia Panatarani等^[17]将溶有 $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$ 的前驱体溶液喷雾热解制得如图14所示皱纹状颗粒。其形成的机理是喷雾热解过程中产生空心颗粒,温度较低时这种空心颗粒的壳是坚硬的,故而没有塌陷,当热解炉温度升高到颗粒的熔点时,颗粒熔化,导致壳的强度降低而塌陷,形成皱纹状颗粒。



(a)

(b)

图14 皱纹状颗粒

14 斑点颗粒

Elisabetta Esposito等^[18]用喷雾干燥法制得维生素C/Eudragit微球,如图15所示,从图中可以看出,微球呈豹皮的外表,这是由于微球表面含有的褐色薄片的缘故。

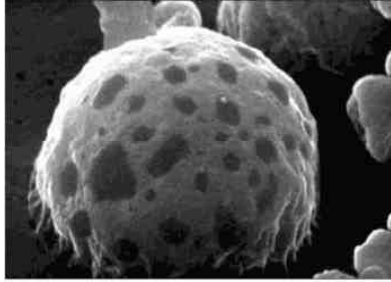
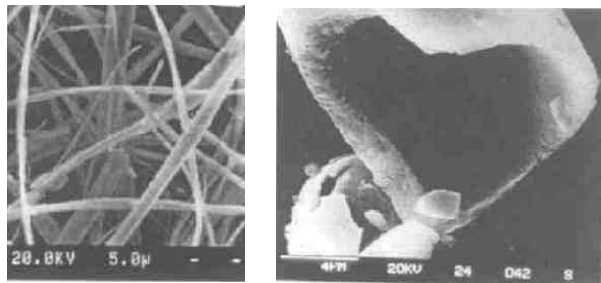


图15 斑点颗粒

15 实心纤维和空心纤维

周晓东等^[19]用两相流雾化器喷雾热解制备ZrO₂纤维,如图16所示。其形成的机理是含有PVA的前躯体溶液在其表面张力和粘度的比值为适当值,雾化时在拉伸剪切力的作用下被拉长,因收缩较慢固化后得到ZrO₂纤维。至于空心纤维其空洞形成的机理和空心微球形成的机理相同^[20]。



(a) (b)

图16 实心纤维和空心纤维

16 层状结构的颗粒

Lee等^[21]研究多成分颗粒的合成,通过粒间相分离来控制复合颗粒的结构。SnO₂-Ag复合粉在400℃进行热处理,则会导致SnO₂和Ag分离。发现在

颗粒的表面是Ag的薄层。这种相分离被认为是由于颗粒的润湿性的差异引起的。Che等^[22]用分散有SiO₂的Pd(NO₃)₂前躯体溶液喷雾热解制得SiO₂包覆的Pd颗粒。在700℃以上时,PdO分解生成Pd晶体,Pd晶体立即凝结并收缩到复合颗粒的内部以减少高的表面自由能。

Ferry Iskandar等^[23]将纳米颗粒的溶胶喷雾干燥制得层状颗粒,如图17所示。其形成的机理是,当包含两种或多种不同粒径溶胶颗粒的液滴进入干燥室后,由于蒸发引起液滴表面温度梯度,而温度梯度又引发溶胶颗粒热泳的产生,由于细小颗粒的热泳作用较强,则细小颗粒在干燥颗粒的表层,而较大的颗粒在干燥颗粒的内层。

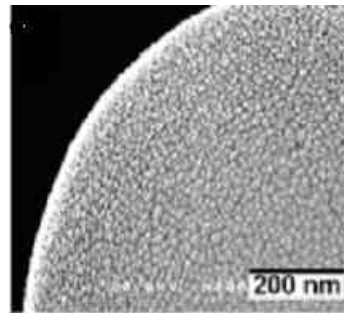


图17 层状结构的颗粒

通过上面分析可以看出,颗粒形貌形成的机理是多种多样的,比较复杂,涉及前躯体溶液的性质、干燥室或热解炉的温度、气体的流速等诸多因素,掌握其形成机理,可以通过控制其制备条件,制得所需形貌的颗粒。尽管前面已经分析了喷雾法中多种形貌颗粒形成的机理,但仍然有一些形貌的颗粒形成机理需进一步地去探索,如波纹表面的球形颗粒^[24]等。

参考文献:

- [1] 徐华蕊,高玮,何斌,等.用喷雾反应法制备实心球形氧化铈超细粉末[J].稀土,1999,20(6):29-31.
- [2] YUN CHAN KANG, SEUNG BIN PARK, SANG WOON KWON. Preparation of submicron size Gamma lithium aluminate particles from the mixture of aluminosol and lithium salt by ultrasonic spray pyrolysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 182: 59-62.
- [3] Yoshifumi Itoh, Wuled Lenggoro I, Kikuo Okuyama, et al. Size

- tunable synthesis of highly crystalline BaTiO₃ nanoparticles using salt-assisted spray pyrolysis[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2003, 5: 191-198.
- [4] 徐华蕊. 喷雾热分解法制备超细粉末过程中颗粒形貌和组分分布控制研究与应用[D]. 博士学位论文, 华东理工大学, 2000.
- [5] ZHOU X D, GU H C. Synthesis of PMMA-ceramics nanocomposites by spray process[J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21: 577-580.
- [6] Ferry Iskandar, Leon Gradon, Kikuo Okuyama. Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 265: 296-303.
- [7] ZHOU X D, ZHANG S C, HUEBNER W, et al. Effect of the solvent on the particle morphology of spray dried PMMA[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36: 3759-3768.
- [8] NOBUO KIEDA, GARY L MESSING. Microfoamy particles of copper oxide and nitride by spray pyrolysis of copper-ammine complex solutions[J]. Journal of Materials Science Letters, 1998, 17: 299-301.
- [9] Sacchetti C, Artusi M, Santi P, et al. Caffeine microparticles for nasal administration obtained by spray drying[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 242: 335-339.
- [10] Yu Zhongshui, True L Rogers, Hu Jiahui, et al. Preparation and characterization of microparticles containing peptide produced by a novel process: spray freezing into liquid[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2002, 54: 221-228.
- [11] Taniguchi I, Song D, Wakihara M, et al. Electrochemical properties of Li_{1/6}Mn_{11/6}O₄ (M=Mn, Co, Al and Ni) as cathode materials for Li-ion batteries prepared by ultrasonic spray pyrolysis method[J]. Journal of Power Sources, 2002, 109: 333-339.
- [12] 傅希贤, 单志兴, 曾淑兰. 用喷雾热分解技术制备中空球形 CaTiO₃[J]. 应用科学学报, 1997, 15(2): 249-252.
- [13] Meenan P, Roberts K J, Knight P C, et al. The influence of spray drying conditions on the particle properties of recrystallized burkeite (Na₂CO₃·(Na₂SO₄)₂)[J]. Powder Technology, 1997, 90: 125-130.
- [14] NIMMO W, HIND D, ALI N J, et al. The production of ultrafine zirconium oxide powders by spray pyrolysis[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 3381-3387.
- [15] Chou Tse-Chuan, Ling Tzong-Rong, Yang Ming-Chang, et al. Micro and nano scale metal oxide hollow particles produced by spray precipitation in a liquid-liquid system[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 359: 24-30.
- [16] Zhang Shi-Chang, Gary L Messing, Michael Borden. Synthesis of solid, spherical zirconia particles by spray pyrolysis[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(1): 61-67.
- [17] Camellia Panatarani, Wuled Lenggoro, Kikuo Okuyama. Synthesis of single crystalline ZnO nanoparticles by salt-assisted spray pyrolysis[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2003, 5: 47-53.
- [18] Elisabetta Esposito, Franco Cervellati, Enea Menegatti, et al. Spray dried drug micro particles as encapsulation devices for vitamin C[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 242: 329-334.
- [19] 周晓东, 古宏晨. 喷雾热分解法制备氧化锆纤维的过程研究[J]. 无机材料学报, 1998, 13(3): 401-406.
- [20] Gary L Messing, Shi-Chang Zhang, Gopal V Jayanthi. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(11): 2707-2726.
- [21] Lee G G, Ohhira T, Hoshino K, et al. Separation phenomenon between dispersion phase and matrix of mechanically alloyed SnO particles Ag powder particles during heat treatment[J]. Functai oyobi Fumatsu-Yakkin (J Powders Powder Metall Soc Japan), 1996, 43: 801-806.
- [22] Che S L, Sakurai O, Yasuda, T, et al. Synthesis and formation-mechanism of silica-encapsulated palladium micro composite particles by spray pyrolysis[J]. J Ceram Soc Japan, 1997, 105: 269-271.
- [23] Ferry Iskandar, Leon Gradon, Kikuo Okuyama. Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 265: 296-303.
- [24] Nadia Passerini, Beatrice Perissutti, Beatrice Albertini, et al. Controlled release of verapamil hydrochloride from waxy micro particles prepared by spray congealing[J]. Journal of Controlled Release, 2003, 88: 263-275.

书 讯

《粉粒体气力输送设计手册》是一部介绍粉粒体气力输送设计计算的工类专著, 手册包括: 气力输送基本理论及特点; 基本型式; 设计基础; 设计计算, 包括稀相及密相脉冲气力输送、空气输送斜槽; 管道气力输送故障的分析和防止措施; 管道气力输送的管道和管件; 供料器; 气体输送与压缩机械; 分离器和除尘器; 粉粒体气力输送工程设计及工程建设选用产品, 包括产品性能、规格型号及特点、生产厂。书后附有常用数据表及气力输送装置应用实例参数表。

《粉粒体气力输送设计手册》95元/册(包含邮资),
地址: 西安市太乙路255号化学工程中心站
邮编: 710054 收款人: 于春艳
电话: (029) 82226475 或 82238189 转 3429
传真: (029) 82234725
E-mail: chem_eng@chinahualueng.com
Http://www.ntcced.com
银行户名: 陕西中兴高科技开发公司
开户银行: 西安市商业银行太乙路支行
帐号: 511011540000015289
汇款方式: 邮局、银行汇款均可