懸濁液の噴霧乾燥における単核被覆粒子の 回収率に及ぼす操作条件の影響

The Influences of Operating Parameters on the Recovery of Coated Single-Core Particles by the Spray Drying of Suspensions

山田 則行*, 安部 英一*

Noriyuki YAMADA*, Eiichi ABE*

The coating of fine particle was carried out by spray drying with a pneumatic nozzle. The raw powders that served as the core particles used in the experiments were particles with a narrow size distribution for polishing use. The coating material was ethyl cellulose dissolved in an ethanol and water mixture. The operating parameters were the composition of the suspensions, the concentration of ethyl cellulose and the core particle sizes. The recovery of single-core particles produced by spray drying was able to be formulated as a function of the operating parameters. The factor that most significantly influenced the recovery of single-core particles was particle size. The smaller the size, the less the single-core particles obtained. The thickness of the liquid film which adhered to the surface of a particle was estimated to be around $2.4\mu\text{m}$.

Key Words : Particle Coating, Particle Size, Polymer Concentration, Solid Concentration, Spray Drying

1. 緒言

粉体の表面を改質するために、乾式の粒子複合化装置を用いて、疎水性薬物の表面をコロイダルシリカなどの親水性の物質でコーティング¹⁾したり、超臨界二酸化炭素を急速膨張させたとき析出する溶質を核粒子の表面に付着させる²⁾など、様々な試みがなされている。

液体の微粒化において、液滴の大きさに対し比較的大きい粒子が懸濁している場合には、粒子が液滴から飛び出すことがある。著者らは、前報^{3, 4, 5)}においてこの現象を利用することにより、懸濁液中に溶解させた高分子物質で数十 μm の球形の懸濁粒子をコーティングし、これが粒子の内部に保持した有効成分を徐放する単核のマイクロカプセルとなることを報告した。しかし、単核マイクロカプセルを調製するための操作条件については検討が不十分であった。

本報では、徐放性のマイクロカプセルを調製すると

いう視点とは別に、噴霧乾燥機が処理量の大きい汎用の装置であることに着目し、粒子コーティング装置としての可能性を明らかにする目的で、懸濁液の微粒化における懸濁粒子の飛び出し現象に及ぼす操作条件の影響について検討を行った結果について述べる。

2. 試料及び実験方法

分散媒は、エタノールに水を17wt%添加した溶媒に分子量の異なる3種類のエチルセルロース（和光純薬工業製7, 10及び100cP品、密度 $1300\text{kg}/\text{m}^3$ 、以下ECと略称する）を、Table 1に示す濃度範囲で溶解させたものである（以下この分散媒をEC溶液と略称する）。エタノールに水を添加したのは、乾燥においてエチルセルロースと粒子の密着性を高めるためである⁵⁾。懸濁液は、このEC溶液にTable 1中に示した5種類の粉体を同表中に示した濃度範囲で分散させたものである。このようにして調製した懸濁液の粘度は、回転二重円筒型粘度計により測定した。ただし、ほとんどの懸濁液は非常に弱いながらも擬塑性流動を示したので、懸濁液の噴霧時の粘度としてはせん断速度が 325s^{-1} における見かけ粘度を用いた⁶⁾。また、表中の粘度は懸濁液の噴霧時の温度（約 33°C ）における値である。Table 1中のGC#2000からGC#800ま

1997年6月13日受付

*九州工業技術研究所（〒841 佐賀県鳥栖市宿町）

TEL 0942-82-5161

Kyushu National Industrial Research Institute
(Shuku, Tosu-shi, Saga 841)

Table 1 Experimental conditions in spray coating of powder

(a) Preparation of slurries

Powder	Median diameter	Range of EC concentration* ¹⁾	Range of solids concentration* ²⁾	Range of viscosity of slurry* ³⁾	Equivalent diameter separated by sedimentation
	$d_{p,m}$ (μm)	C_{EC} (-)	C_s (-)	μ ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	d_{ss} (μm)
GC#2000	6.9	0.052	0.193-0.195	0.18-0.19	10.3
GC#1500	10.2	0.031-0.093	0.18-3.1	0.085-1.55	13.0
GC#1200	14.1	0.031-0.096	0.18-0.25	0.8-1.5	18.5
GC#800	16.3	0.040-0.10	0.21-0.28	1-1.8	21.5
Calcite	11.6	0.031-0.092	0.28-0.30	0.08-3.15	24.0

(b) Surface tension of EC solution at 24 °C

EC (Grade)	C_{EC} (-)	surface tension (mN/m)
-	0	25.0
10cP	0.031	22.7
10cP	0.093	25.0
100cP	0.043	21.5

GC: green silicon carbide for polishing use, Calcite: precipitated calcium carbonate

*1: volume fraction of dried EC in EC solution

*2: volume fraction of solid in the slurry

*3: apparent viscosity measured by rotating cylinder viscometer at shear rate 325s^{-1}

Fig. 1 Particle size distribution of powder measured by electrical sensing-zone method using 150 μm orifice tube

での4種類はフジミインコーポレーテッド製の炭化けい素(密度 3200kg/m^3)からなる研磨剤用粒子であり, Calciteは日本粉体工業技術協会製の軽質炭酸カルシウム(密度 2700kg/m^3)である。これらの粉体の粒度は電気的検知帯法により測定し, それを **Fig. 1** に示す。

微粒化装置として, 外部混合式二流体ノズル(スプレーイングシステム製)を用いた。懸濁液はチューブポンプにより供給し, 気体は圧縮空気を用いた。圧

力は 0.34MPa で, 一定である。気液流量比はほぼ一定(体積比で4560)としたが, これは気液流量比が液径に与える影響を除くため, 及び下限値に近い液径^{7,8)}となすためである。噴霧乾燥装置は既報⁹⁾のものを用いた。すなわち, 塔径 1.6m , 円筒部高さ 0.9m である。加熱空気の入口温度は約 60°C , 出口温度は約 46°C であった。加熱空気の流量は $0.042\text{m}^3/\text{s}$ で一定とした。懸濁液の温度は二流体ノズルの液体噴出孔の直下に挿入した熱電対により測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 粒子の飛び出し

懸濁液を微粒化する際に, 懸濁粒子が液滴から飛び出す現象があることは, 前報³⁾に述べたとおりである。粒子の飛び出しに及ぼす操作条件の影響を明らかにするためには, まず, 二流体ノズルの微粒化特性を明らかにしなければならない。

Table 2は, 平均滴径を推算するための代表的な式を原報の単位のまま示したものである。Eq.(a)は抜山ら⁷⁾の式であり, Eq.(b)はKimら⁸⁾の式である。これらの式はニュートン流動を示す液体を噴霧して得た実験式であり, それぞれその適用範囲が異なる。本

Table 2 Estimation equation of the spray droplet diameter

The Nukiyama-Tanasawa equation⁷⁾

$$d_o = 585 \frac{\sigma^{0.5}}{V_{rel} \rho_l^{0.5}} + 597 \left[\frac{\mu}{(\sigma \rho_l)^{0.5}} \right]^{0.15} \cdot \left[1000 \frac{Q_l}{Q_a} \right]^{1.5} \quad (a)$$

where d_o ; volume-surface mean diameter (μm), σ ; surface tension (dyn/cm), ρ_l ; liquid density (g/cm^3), μ ; viscosity of liquid (cP), V_{rel} ; relative velocity (m/s), Q_l and Q_a ; volumetric flow rate of liquid and air, respectively.

The Kim-Marshall equation⁸⁾

$$d_m = 249 \frac{\sigma^{0.41} \mu^{0.32}}{(V_{rel}^2 \rho_a)^{0.57} A^{0.36} \rho_l^{0.16}} + 1260 \left[\frac{\mu^2}{\rho_l \sigma} \right]^{0.17} \cdot \frac{1}{v_{rel}^{0.54}} \left[\frac{M_a}{M_l} \right]^m \quad (b)$$

where d_m ; mass median diameter (μm), σ ; surface tension (dyn/cm), ρ_a , ρ_l ; air and liquid density (lb./cu. ft.), μ ; viscosity of liquid (cP), v_{rel} , relative velocity (m/s), M_a and M_l ; mass flow rate of air and liquid, respectively, A ; flow area for atomizing air (sq. in.), $m = -0.5$, if $M_a/M_l > 3$.

Fig. 2 Comparison of droplet diameter predicted from Eqs.(a) and (b) with experimental data.
Calculating and experimental conditions :
 $\sigma = 22.3 \text{ mN/m}$, $\rho_a = 2.7 \text{ kg/m}^3$, $\rho_l = 1230 \text{ kg/m}^3$,
 $V_{rel} = 390 \text{ m/s}$, $M_a/M_l = 4.45$ ($Q_a/Q_l = 4560$)

実験で用いる懸濁液の粘度はTable 1中に示したように最大 $3.15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であるのに対し、上述の推算式は粘度が $0.05 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の液体にのみ適用できるものである。

Fig. 2は、公称 $1.2 \mu\text{m}$ の体積基準のメディアン径をもつ炭化けい素 (GC#8000) を、EC溶液に懸濁させた懸濁液を噴霧乾燥し、噴霧乾燥粒子の体積基準メディアン径から乾燥収縮量を考慮して推算した滴径 (d_m) と粘度との関係を示したものである。なお、後述の結果から $1 \mu\text{m}$ 程度の粒子の液滴からの飛び出しはないものとした。同図中にはTable 2の各推算式を拡大適用したときの推算値も示している。同図より、本実験で得た滴径はKimらの式から推算される滴径 (d_m) に近い値となっていることがわかる。また、懸

Fig. 3 An example of SEM photographs of powder obtained from spray drying.

- (a) Particles of raw powder, GC#1200
($d_{p,m} = 14.1 \mu\text{m}$)
- (b) Particles of undersize separated at equivalent size $d_{ss} = 18.5 \mu\text{m}$
- (c) Particles of oversize separated at equivalent size $d_{ss} = 18.5 \mu\text{m}$

濁液の粘度が $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の時の d_m は 30 数 μm である。

後述のように、懸濁粒子を大きくしていくと、噴霧乾燥粒子の大きさがFig. 2から予想されるよりも小さくなった。この場合の噴霧乾燥粒子を観察した結果、造粒されていない粒子の存在が認められた。このことは、懸濁粒子は、ある条件の下では液滴から飛び出していることを示している。このような現象は、単孔二流体ノズルを用いた佐藤ら¹⁰⁾ の高濃度石炭・水スラリーの微粒化においても観察されている。

Fig. 3はGC#1200 ($d_{p,m} = 14.1 \mu\text{m}$) をEC溶液に懸

Fig. 4 Size distributions of raw powder and spray dried powders separated at equivalent size $d_{ss} = 21.5\mu\text{m}$

濁させた懸濁液 ($\mu = 1.5\text{Pa} \cdot \text{s}$) を噴霧乾燥して得た粒子のSEM写真である。(a) は原粉の粒子, (b), (c) はそれぞれ噴霧乾燥粉の粒子であり, (b) は沈降分離により回収したふるい下の粒子である。沈降分離の条件として, 原粉の積算90%相当径である $18.5\mu\text{m}$ (密度 $3200\text{kg}/\text{m}^3$) の粒子が沈降管の最上部から沈降管の底部に達するに要する時間を設定した。(以下, このことを相当分離粒径 $d_{ss} = 18.5\mu\text{m}$ で分離する, と表現する)。同写真から, この粒子には造粒粒子がほとんど認められないので, これをECで被覆された単核粒子であるとみなした。(c) は沈降分離したふるい上粒子であり, ほとんどが造粒粒子となっていることがわかる。なお, 沈降分離はメスシリンダーを用い, 同一条件で7回分離回収操作を行った。また, 単核粒子のふるい下比回収率 η_{rel} は次式で定義した。

$$\eta_{rel} = \frac{\text{噴霧乾燥粉を } d_{ss} \text{ で分離回収したときの質量基準回収率}}{\text{原粉を分離粒径 } d_{ss} \text{ で分離回収したときの質量基準回収率}} \quad (1)$$

相当分離粒径で分離されたふるい下粒子の粒径は, 未コーティング粒子の場合には, 90%相当径以上の粒子が含まれないので分離粒径よりも小さい。しかし, 噴霧乾燥粉の場合にはコーティング物質の付着のため密度が小さくなっており, 必ずしも分離粒径より小さいということはない。

Fig. 4はGC#800 ($d_{p,m} = 16.3\mu\text{m}$) を懸濁粒子として, 異なる操作条件の下で得た噴霧乾燥粉の, 沈降分離回収粉の粒度分布を電気的検知帯法により測定したものである。それぞれの線は比回収率が異なるものである。相当分離粒径 d_{ss} は, すべて原粉積算90%相当

径の $21.5\mu\text{m}$ である。原粉はほぼこの粒径で分離されているが, 噴霧乾燥粉の粒度はこれより大きく, 比回収率が小さいほど大きくなっている。これは, 比回収率が低いものほど造粒粒子の混入があること, また, 造粒粒子の水中における密度が原粉のそれより小さいことを意味している。ただし, 噴霧乾燥における粒子の飛び出しにより粒子のコーティングを行う際に, 非効率的と考えられる比回収率が0.5程度まで小さくなったとしても, 沈降分離回収粉の体積基準メディアン径は, 原粉のその1.25倍程度であるに過ぎない。この場合, 電気的検知帯法により測定した粒径が等体積相当径であるとする, $n = (d_{sp,m}/d_{p,m})^3$ より $n = 1.95$ となり, 平均的に2個の粒子が結合した粒子となっていることが示唆される。

3.2 比回収率に及ぼす操作条件の影響

懸濁粒子の液滴からの飛び出しを利用して, 粒子のコーティングを試みる本報の方法においては, 微粒化過程を制御しうることが最も重要である。液滴の大きさは, 二流体ノズルの場合, Table 2に示した推算式からわかるように, ノズルの寸法及び気液流量比と液体の物性に依存する。本実験においては, ノズルは1種類であり気液流量比はほぼ一定としているので, 液体の物性である表面張力及び懸濁液の粘度が操作因子となる。ただし, 本実験では溶媒を固定していること, したがって, Table 1中に示しているように, その値が粘度に比較してほぼ一定値と見なせることから, 表面張力の影響については無視した。

粘度はECの種類(分子量), 固体濃度, 懸濁させる粒子の物性(形状, 粒度分布)などにより変化する。したがって, 比回収率は, 次の因子に依存すると考えられる。

- (1) 液滴の大きさを決定する因子としての懸濁液の粘度 (μ)
- (2) 液滴の大きさに相対される因子としての懸濁粒子の大きさ ($d_{p,m}$)
- (3) 粒子間の結合力を決定する因子としてのエチルセルロースの濃度 (C_{EC} ; EC溶液中のECの体積分率), 及び
- (4) 噴霧直後の液柱断裂面中に占めるEC溶液の面積比 (=面積空間率は体積空間率に等しいと考えられるので, 固体の濃度を C_s (懸濁液中の原粉の体積分率) として, $(1-C_s)$ で表される)

推察として, $d_{p,m}$ が一定の条件下では, $\eta_{rel} = f[\mu, C_{EC}, (1-C_s)]$ が考えられる。すなわち, 単純には $\eta_{rel} \propto \mu^a C_{EC}^b (1-C_s)^c$ であるが, 本実験においては,

Fig. 5 Dependence of relative recovery ratio of mono-particles, η_{rel} upon viscosity of slurry, μ , concentration of EC, C_{EC} and concentration of slurry, C_s

Fig. 6 Dependence of k upon median diameter of raw powder, $d_{p,m}$

ECの種類(分子量)によらず、比回収率と各因子は次式による場合がもっとも良い相関関係にあった。

$$\eta_{rel} \propto \mu \cdot C_{EC} \cdot (1 - C_s) \quad (2)$$

Fig. 5は比回収率の実測値をEq.(2)で整理した結果である。同図から、実験結果は各原粉ごとに(0,1)を通る直線で近似され、原粉の粒径が小さいほど急勾配となることがわかる。比回収率が小さくなるにつれて、Eq.(2)からのずれが大きくなる。しかし、本実験では粒子の飛び出しを利用した粒子コーティングの条件を明らかにすることが主目的なので、比回収率が0.7以上の領域について操作条件の影響を検討することにする。比回収率が0.7以上の測定値を直線で近似し、その勾配(k)と $d_{p,m}$ との関係を**Fig. 6**に示す。同図より、 k はおおよそ次式で近似的に表される。

$$k = -8.13 \times 10^4 \cdot d_{p,m}^{-3.91} \quad (3)$$

Fig. 7 Comparison of η_{rel} predicted from Eq.(4) with data from Fig.5

Fig. 8 Relationship between η_{rel} and ratio of median diameter of spray-dried powder, $d_{sp,m}$ to median diameter of raw powder, $d_{p,m}$

Eqs.(2) 及び (3) を用いて比回収率は、次式で表される。

$$\eta_{rel} = 1 - 8.13 \times 10^4 \cdot d_{p,m}^{-3.91} \cdot \mu \cdot C_{EC} \cdot (1 - C_s) \quad (4)$$

Fig. 7は実測値をEq.(4)で整理した結果である。比回収率が低くなるにしたがってばらつきは大きくなるものの、比回収率が0.7以上ではEq.(4)の関係がほぼ成立していることがわかる。

以上のことから、比回収率は懸濁粒子の大きさ($d_{p,m}$)に最も強く依存し、粒径が小さくなるにしたがって粒子の液滴からの飛び出し割合は急激に減少することになる。

3. 3 噴霧乾燥粒子の形態及びECの付着量

Fig. 8は、比回収率と噴霧乾燥粉の体積基準メディアン径 $d_{sp,m}$ との関係を示したものである。同図から、比回収率と比粒径($d_{sp,m}/d_{p,m}$)とは原粉の粒度によらず1本の直線上に分布していることがわかる。このことは、比回収率が同じ噴霧乾燥粉は粒径($d_{p,m}$)

Fig. 9 Relationship between adhesion efficiency of EC, η_{EC} and solids concentration, C_s

によらず互いに相似な形態となっていることを示唆している。

懸濁粒子が液滴から飛び出す際、粒子はEC溶液に濡らされているはずである。この量は、沈降分離により回収された粒子に付着しているEC量を測定することにより求めることができる。Fig. 9は次式で定義されるECの付着率 (η_{EC}) を固体の濃度 (C_s) に対してプロットしたものである。

$$\eta_{EC} = \frac{\text{ECの付着割合 (= 回収した噴霧乾燥粉中のECの質量 / 原粉の質量)}}{\text{ECの初期値 (= 懸濁液中のECの質量 / 原粉の質量)}} \quad (5)$$

EC量は、前報³⁾と同様にECをジクロロメタンで溶解除去することにより求めた。もし、 η_{EC} が100%であれば粒子の液滴からの飛び出しはなかったことになるが、測定値は30~70%に分布しており、粒子は飛び出したことを裏付けている。

粒子1個を含む1辺が1の立方体を考える。固体濃度の定義は

$$C_s = \frac{\pi d_{p,m}^3}{6l^3} \quad (6)$$

である。エチルセルロースの濃度の定義は

$$C_{EC} = \frac{(W_{ECO}/\rho_{EC})}{V_1} \quad (7)$$

である。ここで、 W_{ECO} はエチルセルロースの質量、 $V_1(=1^3 - \pi d_{p,m}^3/6)$ は液体の体積である。したがって、懸濁液の状態においては、エチルセルロースと固体の質量比は

Fig. 10 Relationship between thickness of liquid film which contains ethyl cellulose and concentration of EC

$$\frac{W_{ECO}}{(\rho_s \pi d_{p,m}^3 / 6)} = \frac{\rho_{EC} \{(1/C_s) - 1\} C_{EC}}{\rho_s} \quad (8)$$

で与えられる。液滴から飛び出した粒子に付随する液体の量 (V_{ls}) は、液膜厚さを t として次式で与えられる。

$$V_{ls} = \frac{\pi}{6} \{(d_{p,m} + 2t)^3 - d_{p,m}^3\} \quad (9)$$

このときのエチルセルロースと固体の質量比は

$$\frac{W_{EC}}{\rho_s \pi d_{p,m}^3 / 6} = \frac{\rho_{EC} C_{EC} \{[(d_{p,m} + 2t)/d_{p,m}]^3 - 1\}}{\rho_s} \quad (10)$$

である。したがって、付着率は次式で与えられる。

$$\eta_{EC} = \frac{W_{EC}}{W_{ECO}} = \frac{\{[(d_{p,m} + 2t)/d_{p,m}]^3 - 1\}}{(1/C_s) - 1} \quad (11)$$

η_{EC} は実測しているので、Eq.(11) から $2t/d_{p,m}$ を求めることができる。Fig. 10は $2t/d_{p,m}$ に及ぼす $C_{EC}/d_{p,m}$ の影響を示したものである。両者は良く相関されており、他の因子による系統的なかたよりは見られない。 $2t/d_{p,m}$ は、図中に実線で示すように、およそ次式で表された。

$$\frac{2t}{d_{p,m}} = 0.32 + 30 \frac{C_{EC}}{d_{p,m}} \quad (12)$$

この式によれば、 $C_{EC} = 0.05$ のとき、飛び出した $10\mu\text{m}$ の粒子には約 $2.4\mu\text{m}$ の厚さの液膜が付着していることになる。

4. 結 言

液滴の大きさに対して比較的大きい粒子を含む懸濁液を噴霧乾燥することにより、個々の粒子を高分子物質でコーティングすることを試みた。二流体ノズルの

微粒化条件を一定としたとき、懸濁している全粒子に対し造粒することなしに個々の粒子が被覆される割合は、懸濁液の組成、すなわち高分子の濃度、固体の濃度及び懸濁粒子の粒径に依存し、粒径の影響をもっと大きく受けた。

Nomenclature

A : flow area for atomizing air	(cm^2)	Q_1 : volumetric flow rate of slurry	(m^3/s)
C_{EC} : concentration of EC	(m^3/m^3)	t : thickness of liquid film	(m)
C_s : solids concentration	(m^3/m^3)	V_1 : volume of solution	(m^3)
d_0 : volume-to-surface mean diameter of droplet	(μm)	V_{ls} : volume of solution which adheres to a particle	(m^3)
d_m : median diameter of droplet	(μm)	v_{rel} : relative velocity	(m/s)
$d_{\text{p,m}}$: median diameter of raw powder	(μm)	W_{EC} : mass of ethyl cellulose	(kg)
$d_{\text{sp,m}}$: median diameter of spray-dried powder	(μm)	W_{ECO} : initial value of W_{EC}	(kg)
d_{ss} : equivalent diameter separated by sedimentation	(μm)	η_{rel} : relative recovery of single particle	($-$)
k : factor	($-$)	η_{EC} : adhesion efficiency of EC on particle	($-$)
l : side length of unit volume containing particle	(m)	μ : apparent viscosity of slurry	($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
M_a : mass flow rate of atomizing air	(kg/s)	ρ_a : air density	(kg/m^3)
M_1 : mass flow rate of slurry	(kg/s)	ρ_{EC} : ethyl cellulose density	(kg/m^3)
m : constant	($-$)	ρ_1 : slurry density	(kg/m^3)
Q_a : volumetric flow rate of atomizing air	(m^3/s)	ρ_s : solid density	(kg/m^3)
		σ : surface tension	(N/m)

References

- 1) Serigano, T., T. Hino, H. Yamamoto, H. Takeuchi and Y. Kawashima: "The Design of Inhalation Dry Powders by the Surface Modification of Drug Particles", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **33**, 559-563 (1996)
- 2) Mishima, K., N. Wada, A. Kawakami, M. Kutsumi, T. Tokuyasu and M. Hase: "Coating of Fine Particles by Supercritical Carbon Dioxide", Preprint of 29th Autumn Meeting, The Soc. of Chemical Engineers, Japan, Vol. 3, pp. 115 (1996)
- 3) Yamada, N., E. Abe and H. Hirosue: "Coating of Fine Particles by Spray Drying of Suspensions", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **32**, 326-329 (1995)
- 4) Yamada, N., E. Abe and H. Hirosue: "Preparation of Microcapsules with the Shell of Two Layers of Organic and Inorganic Films by Spray Drying", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **32**, 459-465 (1995)
- 5) Yamada, N., H. Nakamura and E. Abe: "Preparation by Spray Drying of Microcapsules with a Core of Water Soluble Substance and a Shell of Ethyl cellulose", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **33**, 632-637 (1996)
- 6) Yamada, N., H. Hirosue, H. Ihara and T. Murayama: "Atomization of Slurries due to Pneumatic Nozzle", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **20**, 211-217 (1983)
- 7) Nukiyama, S. and Y. Tanasawa: "An Experiment on the Atomization of Liquid", *Kikai-Gakkai Ronbunshu*, **5**, 18, 68-75 (1939)
- 8) Kim, K. Y. and W. R. Marshall, Jr.: "Dorop Size Distributions from Pneumatic Atomizers", *AIChE J.*, **17**, 575-584 (1971)
- 9) Yamada, N., E. Abe and H. Hirosue: "Preparation of Inorganic-shell Microcapsules by Spray-Drying Suspensions of Particles of Two Different-Sizes", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 781-789 (1992)
- 10) Sato, K., K. Okura, A. Baba, K. Shoji and I. Akiyama: "A Study on Atomization of Coal Water Mixture", *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu*, **53**, 2995-3002 (1987)