付着性微粉体を用いた粉体混合機の混合特性の評価

佐藤 宗武*, 山下 貴彦*, 吉田 達守*
長谷川 修嗣*, 宮 南 啓*

An Evaluation of the Mixing Characteristics of Solid Mixers Using Adhesive Fine Powders

by

Munetake SATOH[†], Takahiko YAMASHITA[†], Tatsumori YOSHIDA[†],
Shuji HASEGAWA[†] and Kei MIYANAMI[†]

An expedient experimental method has been proposed to characterise the mixing process and performance of powder mixers based on the measurement of changes in the color of the mixture with operating time. To evaluate the mixing and dispersing characteristics among the different types mixing equipment, adhesive fine calcium-carbonate(white) and iron-oxide (dark red) powders were applied as a bulk and a tracer, respectively. The influence of the mixing procedures on the calibration curves of the relationship between the lightness value of the mixture and the tracer concentration has been discussed based on the agglomerate size of the tracer powder. The degree of attainment to the final dispersing state, η_i was defined as an index of the intensity of mixing or dispersing process of the powder.

It has been shown that the characteristics of mixers are classified into three groups according to the dispersing process by using the index η_i .

Key Words : Solid Mixing, Optical Measurement, Degree of Mixing, Adhesive Powder, Mixer Performance

1. 緒 言

粉粒体の混合には容器回転型をはじめ攪拌型や流動層型,あるいは複合型など各種のものが様々な目的に応じて開発され使用されている¹⁾。また,粉砕装置を始め他の粉体処理機なども混合目的に使用されており²⁾,今後,従来の混合装置も含めて多種多様な混合にかかわる装置の特徴付けは装置選定や装置構造設計,操作条件選択の指針のみならず,新しい機能材料の製造プロセスへの適用性の検討などにとっても重要で

あると思われる。混合機についてこれまでの機械的構造別や操作別の分類,あるいは限られた分野での固有の評価法などだけでは不十分になりつつあると思われる。

そこで,ここでは構造形式の異なった混合装置の混合過程をできるだけ簡便な方法で測定し,それぞれの特徴を表すことを試みた。混合機の性能は使用する粉体の物性と操作条件によって影響されることは知られており³⁾,したがって,異なった装置の特徴や相互間の位置付けを検討するにはまず粉体の条件を整える必要がある。そこで,混合過程が色調(明度)で追跡でき,外力の大きさ(加えられたエネルギー)に応じて分散の程度が異なるようなある程度の付着力を持った粉体試料として,微粒子の酸化鉄と炭酸カルシウムの組み合わせを選び,混合方法の違いによる混合物の明度お

平成5年1月13日 受付

* 大阪府立大学工学部化学工学科 (〒593 堺市学園町 1-1)
TEL. 0722-52-1161 内線 2327

† Dept. of Chem. Eng., Univ. of Osaka Prefecture,
(1-1 Gakuen-cho, Sakai 593)

および凝集体のサイズの検討をし、数種類の混合機の混合過程を測定した。

2. 粉体試料および実験方法

2.1 粉体試料の物性

本実験で使用した粉体試料はバルクとして平均粒径2.66μmの白色炭酸カルシウム(Super #1500：丸尾カルシウム)と、トレーサとして平均粒径0.47μmの暗赤色酸化鉄(トダカラー-140ED：戸田工業)で、それらの粒度分布および代表物性値をFig. 1(a), (b)およびTable 1に示した。また、Fig. 2にはそれぞれの試料と酸化鉄5wt%含有の混合物の付着力と空隙率の関係を示した。図に見られるように、いずれの粉体も僅かの空隙率の変化で付着力が大きく変化して、凝集体の形成、あるいはフラッシングを起こし易く、混合し難い粉体試料の範囲として取り扱われることが多い。

Fig. 1 Size distribution curves of powders used in this work

Fig. 2 Adhesive properties of CaCO₃(bulk) and Fe₂O₃(tracer) powders, and their mixture

2.2 混合試料の調製法と測定法

炭酸カルシウム中における酸化鉄の分散状態を光反射強度から計測するためにFig. 3のような4つの混合法に従って所定の組成の混合物を調製した。

(1) 手混合法(hand mixing)：100ccのコニカルビーカーに2種の粉体を所定の組成比で総量20gを秤り取り、スパチュラを用いて約3回/秒の速さで300秒間手で混合する。

(2) 乾式攪拌混合法(dry stirring)：276.3cc容量の4枚カッター羽根付き分散機(KB-1：Phoenix社)を用いて133.3rpsで240秒間処理する。この際、容器壁へ

Fig. 3 Mixing procedure of preparation for the binary-component-mixture

Table 1 Powder properties of calsium-carbonate and iron-oxide

Powder	Average diameter (μm)	Density			Color value		
		Real (kg /m ³)	Loose (kg /m ³)	Tapped (kg /m ³)	Lightness L (-)	a (-)	b (-)
CaCO ₃	2.66	2600	532	805	96.8	-0.28	-1.46
Fe ₂ O ₃	0.47	5200	658	897	41.7	19.0	10.4
Mixture 5wt% Fe ₂ O ₃	-	2730	485	1023	63.7	16.1	6.88

の付着防止のために分散機を振動機に取りつけて60Hz, 27.6m/s²の条件で加振した。

(3) 高速剪断法(high speed shearing): 高速高剪断ミル(AM-15F: ホソカワミクロン)に20gの粉体と1mmジルコニアビーズ201.1gを添加し, 5~15rpsで600秒間処理する。

(4) 湿式混合法(wet mixing): 高純度アルミナ製の乳鉢(直径10cm)に粉体5gを秤り取り, アセトン10ccを添加してアセトンが揮発し終えるまで解砕しながら混合し, 明度変化がなくなるまで液添加と混合乾燥操作を繰り返す。

調製した混合粉体はFig. 4に示した光学式混合度計測システム(PM-1: ミナミデシステム)³⁾を用いて評価した。粉体を測定セル容器中に約1cmの深さに充填し, ジャッキで上昇して光ファイバプローブの先端面(22mm²)に粉体層を接触させることによって反射強度を測定した。白色成分を5.0Vに, また暗色成分を0.0Vになるように出力電圧を設定し, 1試料に対して20回繰り返し測定を行った。なお, 混合物の明度(L値: CL-100 Minolta)と使用した混合度計の出力値(V: volt)とはFig. 5に示すように良好な直線関係が

Fig. 4 Schematic diagram of the optical measuring system for powder mixture

Fig. 5 Relationship between the lightness index, L and the output voltage, V measured by the system used in this work

Fig. 6 Relationship between the parameter of hue and the lightness index, L for the mixture containing 5wt% of Fe_2O_3

ある。また, 酸化鉄5wt%混合物の色彩(a , b 値)と明度値 L の間にはFig. 6のような関係があり, 明度値に対応する出力電圧値 V の中には色差値が含まれることが分かる。

つぎに, 各混合法で得られた試料の粒度分布は以下に示す一定の条件で液中分散して測定した(MICRO-TRAC-FRA: 日機装)。まず混合試料0.5gをヘキサメタ磷酸ナトリウム0.2wt%含有の蒸留水60ml中に投入し(液深30mm), 超音波振動素子を液面下10mmに固定して4分間分散処理を行った。測定セルへの循環流量を300mlとして, 分散した試料液を約0.5ml添加し測定を開始した。

2.3 混合状態の評価法

混合粉体の明度変化による測定器の出力値 V_{EXP} (V)を明成分 V_{MAX} と暗成分 V_{MIN} の値で無次元化した次の V_{IJ} を定義した。

$$V_{\text{IJ}} = \frac{V_{\text{EXP, IJ}} - V_{\text{MIN(暗)}}}{V_{\text{MAX(明)}} - V_{\text{MIN(暗)}}} \quad (1)$$

ここで, 添字 IJ は時間 t_i における J 番目のサンプルを意味する。

また, 各混合時間 t_i における装置内の着目成分濃度の分散状態を表す標準偏差値 σ_i は, 混合時間 t_i 毎に求めた V_{IJ} の N 個の平均値 $\bar{V}_i$ を基準にした次式から算出した。

$$\sigma_i = \left[\frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (V_{\text{IJ}} - \bar{V}_i)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

$$\bar{V}_i = \left[\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N V_{\text{IJ}} \right] \quad (3)$$

ここで, t_i における平均値 $\bar{V}_i$ を基準にしたのは, 同じ着目成分の濃度であっても混合法によってミクロな

分散状態が異なり、明度値が変化するためである。すなわち、使用した測定器のサンプルサイズ(検査面積)では装置内の粉体の場所的な混合は十分に終了していると見せる場合であっても、細かい凝集塊が解砕されていくことによってさらに明度が変化することが分かった。そこで、各成分粒子同士を十分に混合して分散させ、明度値が一定になったときの値を V_{ST} として、その値への到達の程度を η として次式のように定義した。

$$\eta = \frac{V_{MAX} - V_{EXP.}}{V_{MAX} - V_{ST.}}, \quad 0 < \eta \leq 1 \quad (4)$$

以後、 η はマクロな1次混合が終了してから、さらに凝集塊が解砕されていく状態を示す指標として用いている。最終分散状態への近付き方から装置の特徴付け、すなわち、循環流に伴う剪断力や機械的な分散能力のある程度の指標として有効であることを期待した。

3. 実験結果と考察

3.1 混合物の色に及ぼす混合方法の影響

各種混合法を用いて調製した混合物の、酸化鉄の濃度 $X(\text{wt}\%)$ と明度変化 V の関係をFig. 7に示した。図に見られるように X の増加と共に $\bar{V}$ は減少していき、60%以上では明度の変化としては検出できなくなった。炭酸カルシウムを核粒子として、その表面に酸化鉄微粒子が不規則配列状態で被覆する最大濃度⁴⁾は約30%であることから、酸化鉄微粒子がかなり凝集体で存在していることが推察される。同一濃度の場合でも、手混合法(1)によるものが最も明度値が高く、乾式搅拌(2)から高速剪断法(3)になるほど明度値が低く暗色に転じている。湿式混合法(4)では比較的低速度で操作した場合の高速剪断法(3)の結果にほぼ一致した。また、混合物の色度はFig. 8(a), (b)に例示したよう

Fig. 7 Effect of the mixing procedure on the calibration curves of the output (V) and the tracer (Fe_2O_3) concentration, X

Fig. 8 Changing the hue values of a , b with mixing procedure and the tracer concentration

に、混合の際に剪断や摩砕効果をもつものほど a および b の値は増大して鮮やかさを増す傾向にある。変化幅が比較的小さいため注意深い測定が必要であるが、ミクロ混合の特徴付けに有効なパラメータとして将来の候補と考えられる。ここでは、明度値 $\bar{V}$ の変化幅が広い酸化鉄の濃度範囲(数%)で混合実験することにし、以下では5.0wt%一定の条件下での結果を示す。

3.2 混合物の物性に及ぼす混合方法の影響

Fig. 9に酸化鉄5wt%の混合物の粒度分布を示した。手(1)、高速搅拌(2)、湿式混合(4)で得られた混合物の粒度分布は炭酸カルシウムと酸化鉄の合成分布曲

Fig. 9 Influence of the mixing method on the particle size distribution of the mixture

線に比較的類似のパターンを示しており、混合前後において粒子自体に変化がないと見做せる。また、剪断を伴う装置(3)の場合、低速操作(5rps: □印)では大粒子が減少していることから粉碎が進んでおり、一方高速操作(15rps: ■印)では数十ミクロン以上の粒子が増加していることから、いったん解砕されて微粒化した混合粉体が造粒作用を受けているものと思われる。なお、混合粉体のX線回折からは剪断や摩砕に伴う結晶構造の変化などは認められなかった。

3.3 凝集体のサイズと明度

炭酸カルシウム中における酸化鉄の分散状態のSEM写真をFig. 10(a), (b)に示した。(a)は乾式搅拌机による混合途中のものであり、(b)は湿式分散による最終混合状態の例である。写真は粉体層を圧縮しないように深さ方向に粉体を徐々に取り除きながら表面から順次数枚撮影した。写真中(a)中の白い斑点は凝集体塊である。湿式混合法において明度が一定になった状態(b)では酸化鉄の大きな凝集体塊はほとんど見当たらず、さらに高倍率で観察すると酸化鉄が約十数粒子にまで解砕されているのが分かった。

混合比を一定にして種々の混合段階における明度を測定し、その時点でのSEM写真から酸化鉄凝集体塊の平

Fig. 11 Relation between the lightness(output voltage) and the average diameter of Fe_2O_3 agglomerate

均径を実測した結果をFig. 11に示した。これより酸化鉄の凝集体塊は $0.25\mu\text{m}$ 程度まで確認され、それ以下までの微粒化は進行していないのが分かった。そこで、湿式混合法で明度が定常値に到達した状態の明度値を到達度 η (Eq.4)の V_{ST} とした。

3.4 各種混合装置による混合過程

炭酸カルシウムと酸化鉄の混合比を正確に95:5一定にして、容器回転型3種(搅拌羽根付き2種を含む)と高速搅拌型3種(堅型および横型)、緩速搅拌型1種の合計7種の装置について混合実験を行った。

(i) 混合曲線: Fig. 12に容器回転型装置(内設搅拌羽根付き)を用いて混合した場合の標準偏差値(混合度) σ_1 と混合時間 t との関係を例示した。ここで、 σ_1 は容器内粉体層の20ヶ所で測定した明度値 V_{ij} をEq.(2)に基づいて算出した。附着性のある微粉体を容器のみの回転で混合した場合に約40分で、また、搅拌羽根を併用した場合には約30分程度で σ_1 が一定になり、容器内の場所的なマクロ混合が終了していると判断される。それ以降混合を継続すると混合物の明度は低下していくが σ_1 の差異では評価できなくなる。そこで明度値の平均 $\bar{V}_1$ の変化に着目した。

Fig. 12 Mixing curves for a rotary-vessel-type mixer

(a) Dry stirring

(b) Wet mixing

Fig. 10 SEM photographs of the binary component mixture(white spots: agglomerate of Fe_2O_3)

A : Rotary vessel, Screw
B : High speed and shear type
C : Rotary vessel with impeller

Fig. 13 Characterisation of the mixer and mixing process based on the changing in lightness, $\bar{V}_i$ with mixing time, t

(ii) 明度変化曲線と最終値への到達度: Fig. 13にいくつかの形式の異なる装置についての混合時間経過に対する明度値変化を示した。 $\bar{V}_i$ 値は時間の経過と共に減少していくが、概略して3つのパターンに大別できた。まず、容器回転型や低速撹拌型のような対流と拡散的な混合を主体とした装置では上に凸の曲線になっており(A群)、粒子に対して穏やかな比較的ソフトな混合作用を与えていると見なせる。これに対して、高速撹拌型のような剪断や衝突、摩砕などが伴う形式の装置では下に凸の曲線を示す傾向(B群)にあった。また、容器回転型に撹拌羽根を内設したような装置では、対流と剪断の複合的な混合が進行しAとBの中間的な曲線となり、最終的にはAの値に近付いていく(C群)。

Fig. 14には湿式混合で得られる明度値 V_{ST} への到達度 η_1 と混合時間 t との関係を示した。撹拌型の装置では時間と共に凝集塊が解砕されていき最終的に0.9程度の到達度となっている。これに対して、回転型では長時間の混合後にも0.8程度の値を示し、装置内での粉体の流動が緩やかで、ある程度の凝集塊を保持しつつ

Fig. 14 Relation between the degree of attainment, η_1 and mixing time, t

回転していることが分かる。

これら両図から、異なる装置間で分散の度合いが同じになる処理時間の比較、粒子や凝集体を損なわずに混合を継続できる時間、同一装置で回転速度や装入率などの操作条件が粉体の分散効果に与える影響等々、種々の情報が得られるものと考えられる。

4. 結 言

ある程度凝集性のある微粉体系の混合例を取り上げて混合機構の異なる装置の相対的な特徴比較、すなわち、解砕効果という一面からの位置付けが可能であることを示した。また、この手法が装置選定や構造の設計、目的に合った操作条件の選択、スケールアップによる混合効果の評価などに有効と考えられる。

従来から用いられてきた標準偏差値に基づくいわゆる混合曲線を操作初期における1次混合の評価とすると、本法はさらに混合が進んだミクロな分散効果を評価するのに比較的簡便な測定法として期待できる。

今後、粉体の付着力または凝集体の強度と外力の関係から解砕能力を評価する手法、および、物性の異なる粉体に対する評価法および所要動力面からの検討が課題である。

Nomenclature

a	: hue value	(-)	brightest component	(V)
b	: hue value	(-)	V_{MIN}	: output voltage corresponding to the darkest component
L	: lightness value	(-)		(V)
N	: number of sample	(-)	V_{ST}	: output voltage corresponding to the final stage of dispersion
$V_{EXP,ij}$	: output voltage of the i -th sample at the j -th sampling point	(V)		(V)
V_{ij}	: normalized output voltage, Eq. (1)	(-)	X	: concentration of the tracer, Fe_2O_3 (wt%)
$\bar{V}_i$	: average output voltage, Eq. (3)	(V)	η_1	: degree of attainment to the final stage of dispersion, Eq. (4)
V_{MAX}	: output voltage corresponding to the			(-)
			σ_1	: standard deviation, Eq. (2)
				(-)

References

- 1) The Soc. of Powder Technol. Japan : "Powder Technology Handbook" p. 608, Nikkan Kogyo Shinbunsha (1989)
- 2) Satoh, M., K. Higashi, F. Hamano, K. Miyanami, T. Ito and H. Yoshida : *J. of Materials Sci.*, 27, 5003(1992)
- 3) Satoh, M., Y. Deguchi and K. Miyanami : *J. of Soc. of Powder Technol. Japan*, 24, 647(1987)
- 4) Alonso, M., M. Satoh and K. Miyanami : *Powder Technol.*, 59 45(1989)