粉碎を伴う連続式回転円錐型容器による 複合微細造粒粒子の生成とその特性

On the Composite Characteristics of Small Binary Granules Formed by a Continuous Rotating Conical Vessel with a Grinding Media

杉本 益規*, 都竹 聡*, 山本 健市*, 戸嶋 大輔*

Masunori SUGIMOTO*, Satoshi TSUZUKU*, Kenichi YAMAMOTO*, Daisuke TOJIMA*

In order to produce small composite granules having binary components of CaCO_3 and SiC powders, experiments were carried out by the simultaneous operation of granulation, grinding and separation in a single continuous rotating conical vessel with a grinding media. To characterize these composite granules, SiC agglomerates included in a granule were separated by chemical methods, and the size distributions of granules and these SiC agglomerates were measured by an image analyzer through a microscope.

The structure in a composite granule was characterized by comparing the size of a composite granule with that of SiC agglomerates in the granule.

As a result, it was found that composite structures in each granule could be classified broadly into six kinds of structure models, and that the composite structure depended on the size of the granules and the volume fraction of the SiC component in the granule.

Key Words : Composite Structure Analysis, Composite Granule, Rotating Conical Vessel, Grinding Media, Simultaneous Operation

1. 緒 言

最近、超微粒子等の微粉末の生成法が開発され、微粉末の微細造粒化、複合造粒化に対する関心も高まりつつある^{1~4)}。

筆者らはこれまでに、単一回転円錐型容器内の粒子の偏析挙動を利用し、造粒と粉碎と分粒との同時操作による微細造粒粒子の連続生成の可能性について検討してきた^{5, 6)}。前報⁷⁾では、炭酸カルシウム粉末と炭化ケイ素粉末をモデル試料として採用し、同造粒プロセスを用いた複合微細造粒粒子の連続生成の可能性を確かめた。

本報では、同プロセスを用いて生成された複合造粒粒子の複合形態(状態)を微視的見地から分類し、造

粒条件と複合形態の関係について実験的に検討した結果、二、三の知見を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 実験試料及び実験装置

実験試料: 粉末試料には造粒操作と分析が比較的容易にできる炭酸カルシウム(CaCO_3)粉末(真密度 $2700\text{kg}/\text{m}^3$, 50%粒子径 $\approx 6\mu\text{m}$)と炭化ケイ素(SiC)粉末(真密度 $3200\text{kg}/\text{m}^3$, 50%粒子径 $\approx 0.4\mu\text{m}$)を、またバインダーには水を採用した。

実験装置: 本実験にて採用した造粒プロセスのフローシートの概略をFig. 1に示す。造粒機本体には前報⁷⁾と同一の円錐型容器①(鋼板製、大口径端内径243mm, 小口径端内径123mm, 長さ300mm)を使用し、これを回転円筒内に固定した。容器大口径端を封じ、小口径端にはオリフィス型出口せき(口径93mm)を設け、装置内部にはスクレーパを設けた。なお、容器の回転軸を 2° 小口径側へ傾けた。粉碎媒体には直径30mmと16mmの磁製ボール(密度=

1997年3月3日受付
第34回粉体に関する討論会(1996年10月, 高松)にて一部発表
*富山大学工学部物質工学科
(〒930 富山市五福3190) TEL. 0764-45-6829
Dept. of Mat. Sci. and Eng., TOYAMA Univ.
(3190 Gofuku, Toyama-shi 930)

- ① Conical vessel ④ Roller pump
② Grinding media ⑤ Constant temperature bath
③ Vibratory conveyer a, b Table feeder

Fig. 1 Flow sheet for a simultaneous operation of granulation, grinding and separation for forming composite granules, using a single rotating conical vessel

Table 1 Experimental conditions

Feed rate of CaCO_3 powder	$F_c (\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1})$	1.4~6.7
Feed rate of SiC powder	$F_s (\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1})$	0.2~1.6
Feed rate of powder ($=F_c + F_s$)	$F_o (\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1})$	2.3~6.9
Feed rate of binder	$G (\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1})$	0.7~2.1
Feed ratio ($=G/F_o$)	$W_v (-)$	0.3
Volume fraction of SiC powder in fed binary mixture ($=F_s/F_o$)	$C_o (-)$	0.03~0.45
Mass of charged balls	$B (\text{kg})$	0.2~0.8
Rotational speed of vessel	$n (\text{min}^{-1})$	50
Average residence time	$\bar{\theta} (\text{min})$	26~72

2380 kg/m^3) ②を採用し、等容積比で混合装填した。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 複合微細造粒粒子の連続生成実験

造粒機本体である円錐型容器を所定の回転速度に設定した後、 CaCO_3 とSiCの各粉末を別々のテーブルフイダ④、⑤からV字型樋を有する輸送用電磁フイダ③を通し、これらを同時に容器中央部に連続定量供給した。また、バインダーである水をローラポンプ④とノズルを通して、同容器中央部に連続滴状供給した。定常に達した後、分析用の造粒粒子群を採取した。

本実験における造粒条件を **Table 1** に示す。なお、バインダー・原料供給比 W_v 、容器回転速度 n は一定とした。

2. 2. 2 複合造粒粒子の分析方法

本報では、以下に示す手順により、採取された複合

造粒粒子群の粒度分布の測定、及び造粒粒子内複合状態の観察と分析を行った。

(1) 造粒粒子の粒度分析：採取した造粒粒子群を120℃で1時間乾燥し、放冷した後、小型分析篩により粒度分析を行った。また、篩によって区分された各粒子径範囲の造粒粒子群(篩目開き平均径 $\bar{D}_s$)に含まれているSiC成分の濃度 C_x (体積分率)をHCl滴定法により測定した^{*1)}。

(2) 単一造粒粒子内に含まれるSiC凝集体^{*2)}の複合状態の観察とその粒度分析：採取された各々の単一複合造粒粒子について、複合状態の観察と各造粒粒子内に含まれているSiC凝集体の粒度分析を以下のごとく行った。

2-i)：造粒粒子内のSiC凝集体を崩壊することなく CaCO_3 成分から分離するために、先ず篩分けされた造粒粒子群を1000℃で1時間加熱することにより、造粒粒子内のSiC凝集体を焼き固めた。なお、この加熱処理された各単一粒子を以下、造粒粒子aと呼ぶ。

2-ii)：造粒粒子群中からそれぞれ100個の造粒粒子aを無作為に採取した。

2-iii)：ホールスライドガラス上に一個ずつ造粒粒子aを置き、これにHCl溶液を加えて CaCO_3 成分を溶解した。このHCl処理によって単一造粒粒子から分離されたSiC凝集体を以下では凝集体bと呼ぶ。

2-iv)：このHCl処理後の各凝集体bを顕微鏡(倍率140倍)により観察した結果、多数の微細なSiC凝集体の存在、あるいはこれらの微細なSiC凝集体がさらにブドウ状に集合した凝集体の存在が認められた。そこで、凝集体bにNaOHとEDTA試薬を加え、ブドウ状の凝集体を解体することを試みた。この処理によって得られた微細なSiC凝集体を本報では凝集体cと呼ぶ^{*3)}。

以上の手順2-i)~2-iv)においては実体双眼顕

*1) 120℃で乾燥後の造粒粒子群を予め篩によって14~15階級に区分し、そのうちの代表的な四つの造粒粒子群($\bar{D}_s = 0.128, 0.230, 0.460, 0.925\text{mm}$)に対して以下の(2)、(3)の観察及び分析を行った。

*2) 本報ではSiC一次粒子が凝集し、後述の顕微鏡観察および画像解析において認識できる程度の大きさの塊(粒子群)を、便宜的にSiC凝集体と呼ぶ。SiC凝集体の内部(空隙)には、 CaCO_3 粒子も取り込まれている可能性がある。

*3) 本報では、凝集体bは造粒粒子の加熱処理過程において生じたケイ酸カルシウムの作用によって凝集体cが凝集したものと考え、上記のNaOH、EDTA処理を行った。なお、前述の2-i)と同一の熱処理により、SiC粉末のみの凝集体を作製し、上記の化学処理を行った結果、同化学処理によってその凝集体の粒子径は変化しないことを予備実験により確かめた。

$F_o = 4.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $C_o = 0.16$, $B = 0.4 \text{ kg}$, $\bar{\theta} = 44 \text{ min}$

Fig. 2 Representative products of composite granules

顕微鏡（倍率24～41倍）を用いて各単一造粒粒子内の複合形態を観察し、それらをいくつかに分類することを試みた。また、各複合形態を示す代表的な造粒粒子について、造粒粒子a、SiC凝集体b及びcの粒子画像を顕微鏡（倍率48～82倍）を通して画像処理解析装置（㈱Nireco製、Luzex FS）に取り込み、それらの各粒子径を測定した。

（3）複合造粒粒子群の複合状態とその分析：各操作条件のもとで得られた造粒粒子群の複合状態の差違を検討するために、以下のごとく造粒粒子群を対象に分析を行った。

3-i)：前記2-i)項のごとく、加熱処理された各粒子径範囲にある造粒粒子群（代表径 $\bar{D}_s$ ）より、それぞれ100～300個の造粒粒子aを無作為に採取し、画像処理解析装置により、各造粒粒子群の粒度分布を測定した。

3-ii)：上記の造粒粒子群を各々10～20個のシャーレに等分割し、HCl処理により造粒粒子群中の CaCO_3 を溶解した後、残存しているSiC凝集体bについて1シャーレにつき5箇所（5視野）を無作為に抽出し、そのすべてのSiC凝集体を対象に、その粒度分布を画像処理解析装置により測定した。

3-iii)：さらに、これらをNaOH、EDTA処理することによって得られた凝集体cを、上記3-ii)と同様の手順で無作為に抽出し、その粒度分布を測定した。

なお、本報では、いずれも粒子投影画像の解析によって得られたHeywood径を粒子径に採用し、また粒子群の粒度分布をHeywood径を直径とする球相当体積基準により算出した。

Fig. 3 Effects of the mass of charged ball, B , on the distribution of granule size D_s (in Fig.3a), and on the relationships between the volume fraction of SiC component, C_x , in a composite granule and the granule size $\bar{D}_s$ (Fig.3b)

3. 実験結果と考察

3.1 複合造粒粒子の微細化

Fig. 2 は本造粒プロセスにより得られた造粒粒子群の代表例であり、比較的球形の造粒粒子群の生成が可能であることが認められる。

Fig. 3 (a) は、篩分析によって求められた造粒粒子群の粒度分布を、ボール装填量 B をパラメータとして示した一例である。同図より、いずれの B においても50%粒子径が0.5mm以下の比較的微細な造粒粒子群が生成されていることが分かる。

Fig. 3 (b) はFig. 3 (a) で得られた各粒子径範囲の造粒粒子群（代表径 $\bar{D}_s$ ）について、SiC成分の濃度 C_x を求めたものである。同図より、いずれの B においても C_x は $\bar{D}_s$ によって異なり、また3種類の B のうち、 $B = 0.8 \text{ kg}$ において $\bar{D}_s$ に対する C_x の変化が最も小さいことが分かる。なお、 C_x と $\bar{D}_s$ の関係を種々の供給原料中SiC濃度 C_o および平均滞留時間 $\bar{\theta}$ について整理した結果、 C_x/C_o 対 $\bar{D}_s$ の関係は前報⁷⁾と同様に C_o によって異なること、また $\bar{\theta}$ によってあ

Fig. 4 Representative projections of a composite granule and SiC agglomerates contained in a burned composite granule ($F_o = 2.3 \sim 6.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $C_o = 0.09 \sim 0.49$, $B = 0.4 \text{ kg}$, $\bar{\theta} = 37 \sim 72 \text{ min}$)

まり変化しないことが確かめられた。

3.2 造粒粒子内SiC凝集体の粒度特性

Fig. 4 は、本実験で得られた CaCO_3 と SiC の 2 成分系の単一複合造粒粒子と、それに含まれていた SiC 凝集体の画像処理解析結果の代表例である。造粒粒子とこれに含まれる SiC 凝集体の粒度特性は、ほぼ同図に示す 6 種類の代表例に分類できることを確認した。

同図において、画像 a 群は加熱処理後の造粒粒子 a の画像である（その粒子径を D_p とする）。画像 b 群は HCl 処理後に観測された SiC 凝集体 b の画像であり、画像 c 群は凝集体 b を NaOH と EDTA 試薬によって処理した後に観測された凝集体 c の画像である（凝集体 b, c の 50% 粒子径をそれぞれ $\bar{d}_{pb}$, $\bar{d}_{pc}$ とおく）。同図より、

造粒粒子 a-1：造粒粒子内に含まれている凝集体 b と c の粒子径はいずれも 0.08mm 前後にあり、両者の粒子径差はほとんど認められない。これらはいずれも造粒粒子 a の粒子径 D_p ($= 1.128 \text{ mm}$) に比較してかなり小さい。なお、本実験にて採用した SiC 原料粉末の粒子径が $0.4 \mu\text{m}$ であることを考慮すれば、少なくとも凝集体 c は SiC 原料粉末の二次粒子からなる SiC 凝集体と見なすことができる。

造粒粒子 a-2：凝集体 b 及び c は、その大きさがほぼ等しく、また大きい凝集体と微細な凝集体より成る 2 峰性不連続粒度分布を示している。

造粒粒子 a-3：この粒子は比較的大きな一つの凝集体 b と多数の微細な凝集体 c から構成されている。顕微鏡観察及び NaOH, EDTA 処理により、この大きい凝集体 b は複数の微細な SiC 凝集体 c からなる三次粒子凝集体であることが確かめられた。なお、顕微鏡観察によれば、凝集体 b を構成している各凝集体 c の間に空隙が認められた。

造粒粒子 a-4：凝集体 b の大きさは、造粒粒子 a のそれと比較して大差は認められず、いずれの粒子径も約 1.04mm である。しかし、この凝集体 b は NaOH, EDTA 処理により、50% 粒子径 $\bar{d}_{pc} = 0.062 \text{ mm}$ なる微細な凝集体 c に解体されていることがわかる。このことから、凝集体 b は微細な凝集体 c からなる三次粒子凝集体と考えられる。

造粒粒子 a-5：造粒粒子 a, 凝集体 b, 及び凝集体 c の大きさと形状の差はほとんど認められない。これより、造粒粒子 a, 及び凝集体 b の組成は SiC 凝集体 c のそれに近いものと推定される。

造粒粒子 a-6：顕微鏡観察（2-iii, 2-iv）において SiC 凝集体 b 及び c が認められない、すなわち、 CaCO_3 成分のみの造粒粒子である。

3.3 凝集体の粒度特性と複合形態

Fig. 4 に示した造粒粒子とこれに含まれている各 SiC 凝集体の粒度特性の結果をもとに造粒粒子の複合形態について以下考察してみる。

Model granule	A		B		C	
	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂
Particle size	$D_p \gg \bar{d}_{pb} = \bar{d}_{pc}$ $D_p > \bar{d}_{pb} = \bar{d}_{pc}$		$D_p > \bar{d}_{pb} \gg \bar{d}_{pc}$ $D_p = \bar{d}_{pb} \gg \bar{d}_{pc}$		$D_p = \bar{d}_{pb} = \bar{d}_{pc}$ $D_p \gg \bar{d}_{pb} = \bar{d}_{pc} = 0$	
Structure in a granule

The closed circle ● denotes an agglomerate of SiC particles

Fig. 5 Model granules classified on the basis of SiC agglomerate structure in a granule
(The white part in a granule denotes CaCO₃ component)

Fig. 5 は造粒粒子の複合形態をモデル化して示したものである。ここでは、造粒粒子中の SiC 凝集体の凝集形態の差違に着目して三つのモデル粒子 A～C に大別し、さらに造粒粒子 a, SiC 凝集体 b, c の各粒子径 D_p , $\bar{d}_{pb}$, $\bar{d}_{pc}$ の相対的關係に基づいてこれらを細分した。

(A) 複合モデル粒子 A : CaCO₃ 粉末を母体とし、その内部に SiC の二次粒子凝集体 c のみが分散する複合粒子である。SiC 二次粒子凝集体の大きさによって次のように細分した。

i) モデル粒子 A₁ ($D_p \gg \bar{d}_{pb} = \bar{d}_{pc}$) : 造粒粒子径 D_p に比べ、凝集体 b の粒子径はかなり微細であり、また、凝集体 b, c の粒子径が等しいことを示す。Fig. 4 中の粒子 a-1 はこのモデル粒子 A₁ のように、CaCO₃ 粉末を母体とし、微細な SiC 二次粒子凝集体 c が分散している SiC 凝集体分散型複合形態を有する造粒粒子に近いものと推定される。

ii) モデル粒子 A₂ ($D_p > \bar{d}_{pb} = \bar{d}_{pc}$) : 比較的大きい単一の SiC 二次粒子凝集体 c と複数の微細な凝集体 c が混在している造粒粒子である。Fig. 4 中の造粒粒子 a-2 は、このモデル粒子のごとく、主として比較的大きい SiC 二次粒子凝集体 c を core 成分とする CaCO₃ 層状型の複合形態を有する造粒粒子に近いものと考えられる。ここで、微細な SiC 凝集体 c の存在を考慮すれば、このモデル粒子 A₂ に示すように、CaCO₃ 層は SiC 凝集体分散型複合形態を示しているものと推定される。

(B) 複合モデル粒子 B : 造粒粒子が微細な SiC 粉末の二次粒子凝集体 c, あるいは、それらがブドウ状に集合した三次粒子凝集体から成る複合粒子である。こ

のブドウ状の凝集体は SiC 三次粒子凝集体の間隙に CaCO₃ 粒子が分散した複合形態（本報では CaCO₃ 分散型複合形態と呼ぶ）を呈することを示す。三次粒子凝集体の大きさによって次の二つに細分した。

i) モデル粒子 B₁ ($D_p > \bar{d}_{pb} \gg \bar{d}_{pc}$) : 造粒粒子径 D_p よりも小さなブドウ状三次粒子凝集体 b, 及び微細な SiC 二次粒子凝集体 c から成る造粒粒子である。造粒粒子 a-3 は、このモデル粒子のような複合形態を呈するものと考えられる。

ii) モデル粒子 B₂ ($D_p = \bar{d}_{pb} \gg \bar{d}_{pc}$) : 造粒粒子径 D_p と凝集体 b の粒子径 $\bar{d}_{pb}$ は等しいが、これらを構成している凝集体 c の粒子径がかなり微細な複合造粒粒子を示す。Fig. 4 の造粒粒子 a-4 は、ほぼこのモデル粒子のごとく、ブドウ状の三次粒子凝集体 b から形成され、その内部の凝集体 c の間隙には CaCO₃ 粉末が入り込んだ複合形態を有する造粒粒子と推定される。

(C) 非複合モデル粒子 C : SiC, あるいは CaCO₃ 単一成分から成る非複合造粒粒子である。造粒粒子内の成分によって次のように細分した。

i) モデル粒子 C₁ ($D_p = \bar{d}_{pb} = \bar{d}_{pc}$) : SiC 単一成分から成る造粒粒子であり、造粒粒子径と凝集体 b, c の粒子径が等しい。Fig. 4 の造粒粒子 a-5 は、このモデル粒子のように、CaCO₃ 成分をほとんど含まない SiC 単一成分から成る二次粒子凝集体 c とみなすことができ、非複合造粒粒子に近いものと推定される。

ii) モデル粒子 C₂ ($D_p \gg \bar{d}_{pb} = \bar{d}_{pc} = 0$) : CaCO₃ 単一成分から成る造粒粒子であり、造粒粒子は存在するが、SiC 凝集体 b, c はいずれも観測されない場合

Fig. 6 Fraction of granules evaluated as non-composite C_1 type, f_{C1} , observed under various C_x and $\bar{D}_s$

である。Fig. 4 の造粒粒子 a-6 は CaCO_3 単一成分から成る非複合造粒粒子に近いものと推定される。

3. 4 造粒粒子の複合形態に及ぼす造粒条件の影響

以下、造粒粒子、及びこれに含まれている SiC 凝集体の粒度特性をもとに、造粒粒子の複合形態に及ぼす二、三の造粒条件の影響について検討する。

前述の単一造粒粒子内の複合状態の分析実験 (2. 2. 2 項の (2)) を、実験条件 (C_o , B , n) の組み合わせを計 10 種類、造粒粒子径を 4 種類 ($\bar{D}_s = 0.128, 0.230, 0.460, 0.925\text{mm}$) に変え、全 40 条件について行った。その結果をもとに、各条件につき任意に抽出した造粒粒子 100 個のうち、その複合形態が非複合モデル粒子 C_1 (SiC 単一成分粒子) 及び C_2 (CaCO_3 単一成分粒子) に属するものと評価された造粒粒子の個数の割合 f_{C1} 及び f_{C2} を求めてみた。

Fig. 6 は、 f_{C1} と造粒粒子の SiC 濃度 C_x の関係を、造粒粒子群の代表径 $\bar{D}_s$ をパラメータにプロットしたものである。各 $\bar{D}_s$ に対する直線は原点を通過する最小二乗法によって求めたものである。

同図より、いずれの $\bar{D}_s$ においても f_{C1} は C_x の増大に伴って増大し、また、 $\bar{D}_s$ が大きいほどその勾配が小さい傾向が認められる。すなわち、粒子径がかなり小さい造粒粒子群 ($\bar{D}_s = 0.128, 0.230\text{mm}$) では、例えば $C_x = 0.45$ において f_{C1} が約 0.4~0.6 と比較的大きいことから、造粒粒子中に SiC 単一成分型の非複合粒子を多く含んでいることが分かる。一方、粒子径の比較的大きな造粒粒子群 ($\bar{D}_s = 0.460, 0.925\text{mm}$) では、 $C_x = 0.45$ においても f_{C1} は小さく (0.06~0.20)、従って造粒粒子中に SiC 単一成分型の非複合

$$F_o = 2.3 \sim 6.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}, B = 0.4 \text{ kg}, \bar{\theta} = 26 \sim 72 \text{ min}$$

Fig. 7 The effects of SiC fraction, C_x , in a granule on the size distributions of granules a (size D_p , key $\triangle$), SiC agglomerates b (d_{pb} , $\circ$) and c (d_{pc} , $\bullet$) ($\bar{D}_s = 0.925\text{mm}$)

粒子がかなり少ないことが認められる。

一方、 f_{C2} に関する実験結果より、造粒粒子径及び SiC 濃度が共に小さい一つの造粒条件下 ($\bar{D}_s = 0.128\text{mm}$, $C_o = 0.02$, $B = 0.4\text{kg}$, $n = 50\text{min}^{-1}$) において $f_{C2} = 0.04$ であることを得たが、その他 39 の条件下では、すべて $f_{C2} = 0$ であることが顕微鏡観察 (倍率 41 倍) により確かめられた。従って本実験条件下においては C_2 型の非複合粒子が生じにくかったものと推測される。

Fig. 7 は、比較的大きな造粒粒子群 (篩目開き平均径 $\bar{D}_s = 0.925\text{mm}$) の場合について、造粒粒子 a とそれに含まれていた SiC 凝集体 b, c の各粒子径 D_p , d_{pb} , d_{pc} の分布 (各々 $\triangle$, $\circ$, $\bullet$ 印) を粒子中の SiC 濃度 C_x をパラメータにそれぞれ示した代表例である。

造粒粒子群に含まれている凝集体 b の粒度分布に着目すれば、SiC 濃度 C_x の増大に伴い凝集体 b の粒子径 d_{pb} も増大し、 $C_x = 0.424$ では、造粒粒子群と凝集体 b の粒度分布はほぼ一致している。一方、凝集体 c の粒度分布に着目すれば、凝集体 c の 50% 粒子径 $\bar{d}_{pc}$ は C_x の増大に伴いわずかに減少しているが、いずれも約 $50\mu\text{m}$ 前後であることが認められる。

この図の結果を上述の複合形態モデルをもとに考察

$F_0 = 3.6 \sim 6.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $B = 0.4 \text{ kg}$, $\bar{\theta} = 26 \sim 72 \text{ min}$

Fig. 8 The effects of SiC fraction, C_x , in a granule on the size distributions of granules a (size D_p , key $\triangle$), SiC agglomerates b (d_{pb} , $\circ$) and c (d_{pc} , $\bullet$) ($\bar{D}_s = 0.128 \text{ mm}$)

してみる。最も C_x が小さな条件下 ($C_x = 0.011$) では $\bar{D}_p \gg \bar{d}_{pb} \approx \bar{d}_{pc}$, すなわち複合モデル粒子 A_1 の複合形態を示す粒子群が約 50 % 存在するものと推測される。また, $C_x = 0.064$ の造粒粒子群は $\bar{D}_p > \bar{d}_{pb} \gg \bar{d}_{pc}$ より, モデル粒子 B_1 に近いものと推定される。更に, $C_x = 0.424$ の造粒粒子群は $\bar{D}_p \approx \bar{d}_{pb} \gg \bar{d}_{pc}$ より, モデル粒子 B_2 に近いものと推定される。以上のように, C_x がかなり小さい場合には SiC の二次粒子凝集体 c が CaCO_3 中に分散したモデル粒子 A_1 となる。 C_x の増大に伴い造粒粒子内部でブドウ状三次粒子凝集体 b が比較的小さい core を形成するモデル粒子 B_1 となり, ついには, 造粒粒子全体がブドウ状三次粒子凝集体 b で占められるモデル粒子 B_2 へと移行するものと推定される。

Fig. 8 は, 比較的微細な造粒粒子群 ($\bar{D}_s = 0.128 \text{ mm}$) について, 造粒粒子群およびこれらに含まれていた SiC 凝集体 b, c の粒度分布を Fig. 7 と同様に整理した代表例である。

同図よりわかるように, 造粒粒子群, 凝集体 b, c の各粒度分布は C_x とは無関係にいずれもほぼ一致している。この結果は, このような微細な造粒粒子群では, SiC 単一成分型の非複合造粒粒子 (モデル粒子 C_1 : $D_p = \bar{d}_{pb} = \bar{d}_{pc}$) が比較的多く含まれていることを示唆しており, このことは前述の f_{C1} 及び f_{C2} に関する検討結果からも首肯されよう。

Fig. 9 は, Figs. 7, 8 のように得られた造粒粒子群の 50 % 粒子径 $\bar{D}_p$ と凝集体 b, c の各 50 % 粒子径

$F_0 = 3.6 \sim 6.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $G = 0.7 \sim 2.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $G = 0.4 \text{ kg}$, $\bar{\theta} = 26 \sim 62 \text{ min}$

Fig. 9 Effects of SiC fraction C_x on composite structure in granules

$F_0 = 4.8 \sim 6.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $G = 0.140 \sim 0.476$, $\bar{\theta} = 31 \sim 60 \text{ min}$

Fig. 10 Effects of mass of charged balls, B , on composite structure in granules

$\bar{d}_{pb}$, $\bar{d}_{pc}$ の関係を SiC 濃度 C_x をパラメータに示したものである。

同図より, 粒子径が比較的小さい造粒粒子群 ($\bar{D}_p \approx 0.17 \sim 0.30 \text{ mm}$) では, 造粒粒子径 $\bar{D}_p$ と凝集体 b, c の粒子径 $\bar{d}_{pb}$, $\bar{d}_{pc}$ は C_x には無関係にほぼ等しくなっている。これは, 前述のようにこれらの造粒粒子群中に SiC 単一成分型の非複合造粒粒子が比較的多く含まれていることを示している。

また, 粒子径が大きい範囲の造粒粒子群 ($\bar{D}_p \approx$

0.45~1.10mm) では、凝集体bの粒子径 $\bar{d}_{pb}$ は C_x の減少に伴い減少している。一方、凝集体cの粒子径 $\bar{d}_{pc}$ は、造粒粒子径 $\bar{D}_p$ 及び C_x の変化に対して、 $\bar{d}_{pc} \approx 25 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内にてほぼ一定値を示している。このことは、造粒粒子内の微細なSiC二次粒子凝集体cの大きさは、 C_x にほぼ無関係であり、またSiC濃度 C_x の増大はその凝集体bの粒子径の増大を促し、造粒粒子内のcore部を占める三次粒子凝集体の割合が増大することを裏付けているものといえよう。

次に、Fig. 10は、ボール装填量 B の影響について同様に整理したものである。同図の C_x の範囲(0.140~0.476)では、その造粒粒子の複合形態はほとんど B によって影響を受けないものと推測される。

以上の結果より、本造粒プロセスでは、比較的大きな粒子径範囲($\bar{D}_p \approx 0.45 \sim 1.10\text{mm}$)においてモデル粒子AあるいはBのような複合造粒粒子が得られ、また、粒子径がより小さい範囲($\bar{D}_p \approx 0.17 \sim 0.30\text{mm}$)の造粒粒子群においては、SiC単一成分型の非複合造粒粒子の割合が増大することが確かめられた。従って、本造粒プロセスにおいて複合造粒粒子を有効に生成するには造粒粒子径による成分偏析を小さくし、よ

り微細な複合粒子群を連続的に生成可能な造粒条件等に関して、今後更に検討を加える必要がある。

4. 結 言

本報では、単一回転円錐型容器を用いた造粒と粉碎と分粒との同時操作により、 CaCO_3 及びSiC粉末を原料として連続的に生成された2成分複合微細造粒粒子の複合形態と造粒条件との関係について検討した。その結果、

(1) 生成された造粒粒子群を対象に、各処理段階の粒子径(加熱処理後の造粒粒子径、HCl及びNaOH処理後のSiC凝集体の各粒子径)を相互に比較することによって、造粒粒子の複合形態を代表的な六つのモデルに分類できる、

(2) その複合形態は造粒粒子径及び造粒粒子中のSiC濃度に依存している、ことが確かめられた。

[謝辞] 本研究を行うにあたり、造粒粒子の化学分析に関して貴重なご教示をいただいた富山大学工学部連覚寺聖一助教授に深く感謝の意を表します。

Nomenclature

B	: mass of charged balls (kg)	c	: obtained by image analyzer (mm)
C_o	: volume fraction of SiC powder in fed binary mixture (—)	$\bar{d}_{pc}$	: median value of d_{pc} for SiC agglomerates c (mm)
C_x	: volume fraction of SiC agglomerates in granules for each size range (—)	F_c	: feed rate of CaCO_3 powder ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)
D_p	: Heywood diameter of a composite granule obtained by image analyzer (mm)	F_o	: feed rate of powder ($= F_c + F_s$) ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)
$\bar{D}_p$	: median value of D_p for granules (mm)	F_s	: feed rate of SiC powder ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)
D_s	: particle size in products obtained from sieve analysis (mm)	f_{c1}, f_{c2}	: fraction of non-composite granules with C_1 and C_2 type in 100 granules sampled, respectively (—)
$\bar{D}_s$	: average value of D_s for products (mm)	G	: feed rate of binder ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)
d_{pb}	: Heywood diameter of a SiC agglomerate b obtained by image analyzer (mm)	n	: speed of rotation (min^{-1})
$\bar{d}_{pb}$	: median value of d_{pb} for SiC agglomerates b (mm)	R	: cumulative fraction of residue on volume basis (—)
d_{pc}	: Heywood diameter of a SiC agglomerate	W_v	: feed ratio of binder to powder ($= G/F_o$) (—)
		$\bar{\theta}$	: average residence time (corresponding to average granulation time) (min)

References

- 1) Sagawa, Y. and T. Sakamoto: "Study on Granulation by the Fluidized Bed Granulating Method (1)-Preliminary Investigation on Explaining the Defects of Conventional Method and their Improvement", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 21, 206-211 (1984)
- 2) Maki, T., N. Umeki and Y. Ozawa: "Controlled Release from Wax Coated Granules by Tumbling Agglomeration Method", *ibid.*, 25, 338-343 (1988)
- 3) Tanno, K., T. Yokoyama and K. Urayama: "The Production of Metal/Ceramics Composite Particles by a Mechanofusion Process", *ibid.*, 27, 153-158 (1990)
- 4) Terashita, K., S. Watano and K. Miyanami:

- "Measurement and Control in a Granulation", *ibid.*, 28, 388-393 (1991)
- 5) Sugimoto, M., N. Yokota and M. Sugihara : "The Continuous Forming of Fine Powder into Small Granules by a Single Rotating Conical Vessel with Grinding - The Effect of Operating Conditions on Granules Size-", *ibid.*, 27, 590-596 (1990)
- 6) Sugimoto, M., N. Yokota and H. Miyanaga : "The Simultaneous Operation of Granulation, Grinding and Separation in a Continuous Tumbling Conical Granulator - On the Shape Evaluation of the Granules and Granulating Conditions-", *ibid.*, 30, 563-569 (1993)
- 7) Kawakami, T., K. Yamamoto, M. Sugimoto and Y. Daidai : "The Continuous Formation of Small Binary Composite Granules by a Single Rotating Conical Vessel with Grinding Media", *ibid.*, 33, 728-733 (1996)