湿式球形造粒における平衡造粒粒子径の検討

Equilibrium Agglomerate Diameter in Wet Spherical Agglomeration

高 瀬 均, 小 路 口 正 志

Hitoshi TAKASE, Tadashi SHOJIGUCHI

Equilibrium agglomerate diameter in wet spherical agglomeration was investigated at various concentrations of added surface active agent and the addition ratios of bridging liquid. Spherical polyethylene particles, castor oil and sodium oleate were used respectively as the raw particles, the bridging liquid and the surface active agent. The addition of surface active agent to disperse medium modified both the interfacial tension between bridging liquid and disperse medium and the contact angle of bridging liquid on raw particles, and therefore affected the agglomeration phenomena. The relationship between the equilibrium agglomerate diameter and the factors affecting wet spherical agglomeration was well explained by the theoretical model, which takes into account the balance between the cohesive force by capillary suction potential and the destructive force by agitation.

Key Words : Equilibrium Agglomerate Diameter, Wet Spherical Agglomeration, Capillary Suction Potential, Contact Angle, Saturation

1. 緒 言

湿式球形造粒では、分散媒に不溶性で懸濁粒子には親和性を有する架橋剤を懸濁液中に添加して攪拌し、液中で懸濁粒子が造粒される。造粒現象が起きる原因は、粒子間に架橋剤が付着して液体架橋が形成されることによって働く毛管吸引圧である。

湿式球形造粒において、形成される造粒粒子の大きさは、造粒粒子の製造¹⁾そのものが目的である場合だけでなく、選択造粒^{2~3)}後の目的成分の分離の容易さ、造粒を利用したろ過、脱水操作⁴⁾の良否などにも大きく影響を与える重要な事項である。

このため、これまで湿式球形造粒による造粒粒子径については、毛管吸引圧に関係する各種の要因、攪拌強度の影響などの面から、様々な検討がなされている。この内、造粒粒子径への毛管吸引圧に関係する要因の影響については、架橋剤／分散媒間の界面張力、架橋剤の試料粒子に対する接触角、造粒粒子中の間隙率および架橋剤の飽和度、試料粒子径などの影響について研究報告^{5~9)}がなされている。これらの各要因

は、毛管吸引圧に影響する全要因を網羅していると言える。しかし、個々の研究報告においては、接触角や架橋剤飽和度の影響が考慮されていなかったり、試料粒子の代表径だけを示し、粒子径の分布幅については明示されていないものも多い。粒子径の分布幅の大小は、毛管吸引圧に影響することが知られており¹⁰⁾、これより試料粒子の粒子径分布を常に明らかにしておく必要がある。また、従来の研究では、試料粒子に対する架橋剤の接触角が、同材料の平板や試料粒子の成形体に対する静的な条件下で行われた測定結果をもとに求められている。このような接触角の値が、造粒器内での様々な外力を受ける動的な状況下での試料粒子に対する架橋剤の接触角を、どの程度再現しているかについては問題のある所である。

本研究は、湿式球形造粒の平衡造粒粒子径に及ぼす毛管吸引圧の大きさの影響について、球形のモデル粒子を用いて実験的に検討したものである。毛管吸引圧の値を、これに影響する全ての要因の測定を行い、その結果をもとに算出した。特に、試料粒子に対する架橋剤の接触角測定においては、造粒操作下での接触角値により近い値を得るため、造粒粒子中の試料粒子間の液体架橋部の拡大画像から直接接触角を求めた。平衡造粒粒子径の大きさは、毛管吸引圧が働くことによる造粒粒子内の凝集力と、造粒粒子に働く破壊力との釣り合いの観点から検討された。

1999年10月22日受付

富山大学工学部物質生命システム工学科

(〒930-8555 富山市五福3190) TEL 076-445-6830

Department of Material Systems Engineering and Life Science, Toyama University

(3190 Gofuku, Toyama 930-8555)

① Agglomeration tank ② Impeller ③ Baffle
④ Motor ⑤ Injector ⑥ Sampling point
⑦ Jacket ⑧ Thermoregulator

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus (unit : mm)

Fig. 2 Particle size distribution of polyethylene particle

2. 実験方法

2. 1 造粒操作

湿式球形造粒を、Fig. 1 に示す内径 70mm の円筒型攪拌槽造粒器内で行った。攪拌翼は権型 4 枚羽根で、造粒器内壁には邪魔板が 4 枚設けられている。試料粒子として、粒度のそろった分子量が 2×10^6 の球形ポリエチレン粒子を用いた。Fig. 2 に、遠心沈降式粒度分布測定装置（島津製作所製、SA-CP3）で測定したポリエチレン粒子の粒子径分布を示す。試料粒子を造粒器内の分散媒中に 5vol % の濃度で懸濁させ、30 分間攪拌の後、注射器を使って架橋剤であるひまし油を 10 秒間で懸濁液中に添加した。架橋剤添加開始時を造粒時間 $t_a = 0 \text{ min}$ とし、最長造粒時間を 60 分間とした。攪拌速度を 25 s^{-1} とし、造粒器内温度

Table 1 Properties of polyethylene particle and castor oil (at 30°C)

Polyethylene particle		
$d_{p50}(\text{m})$	$d_{ps}(\text{m})$	$\rho_p(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
2.15×10^{-5}	2.26×10^{-5}	9.40×10^2
Castor oil		
$\rho_o(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$\mu_o(\text{Pa} \cdot \text{s})$	
9.50×10^2	0.51	

を 30°C とした。分散媒として $0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ - NaCl 水溶液を用い、添加界面活性剤としてオレイン酸ナトリウムを用いた。試料粒子に対する添加架橋剤の容積比である架橋剤添加率 r を、 $0.1 \sim 0.4$ の範囲内で変えた。造粒現象が起こる場合には、 $t_a = 60 \text{ min}$ において分散媒中に残留している架橋剤は見られなかった。Table 1 に、ポリエチレン粒子、ひまし油の物性を示す。

任意の造粒時間において造粒器内から懸濁液を 3ml ずつ採取し、乾燥器内へ入れて懸濁液中の水分を蒸発させた後、篩分けにより造粒粒子の粒子径分布を測定した。

2. 2 各種測定法

2. 2. 1 界面張力

分散媒とひまし油との間の界面張力 γ_{ow} を懸滴法¹¹⁾により測定した。測定に用いた分散媒は、2. 1 で調整した分散媒中で 5vol % の濃度の試料粒子を 30 分間攪拌した後、ガラス繊維フィルター（ADVANTEC 社製、GF75）により固液分離して得られた分離液である。測定手順は、まず上部の開いた直方体の透明容器に分散媒を入れ、その中にひまし油を入れた注射器の針の先端部を浸した。透明容器内は 30°C に保たれた。針はコの字型になっており、先端の開口部は垂直に上を向いている。この開口部よりひまし油を出して滴を作った。分散媒との密度差により、滴は上方に伸びた形状となる。2 分間静置後、滴の真横から顕微鏡付きカメラにより、滴形状を拡大した写真を撮った。この写真によりひまし油滴の各部の寸法を測定し、これらの値をもとに界面張力を算出した。

2. 2. 2 接 触 角

造粒時間 $t_a = 60 \text{ min}$ において、造粒器内より造粒粒子を含む懸濁液を採取し、これをスライドガラス上に滴下させ、この上にカバーガラスをかぶせた。顕微鏡によりスライドガラス上の造粒粒子を拡大し、試料粒子間に形成された架橋剤による液体架橋部を、カメラにより撮影した。Fig. 3 (a) に、撮影された液体架

Fig. 3 Contact angle of bridging liquid on polyethylene particle
 (a) photograph of liquid bridge between polyethylene particles ($r=0.35$, $C_{ole}=0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
 (b) measurement of contact angle θ

橋部の例を示す。分散媒中における架橋剤の試料粒子表面に対する接触角 θ を、Fig. 3 (b) に示す作図法により求めた。

2. 2. 3 造粒粒子中の間隙率、架橋剤飽和度

造粒時間 $t_a=60 \text{ min}$ において攪拌を停止し、造粒器内の懸濁液より造粒粒子を分離し、これを乾燥器内へ入れて水分を蒸発させた。その後、造粒粒子を内径 2.75 cm の円筒型容器に入れてタッピングを行い、平衡状態における造粒粒子層のかさ容積 V を測定した。 $t_a=60 \text{ min}$ では造粒粒子はほぼ球形となるため、粒子径分布の測定結果を使って、Lee¹²⁾の方法によりタッピング容器内での造粒粒子群の粒子充填率 ϕ_p を算出した。

これらの測定結果より、造粒粒子中の間隙率 ε 、架橋剤飽和度 s を、Eqs. (1), (2) より求めた。

$$\varepsilon = \frac{V\phi_p - w/\rho_p}{V\phi_p} \quad (1)$$

$$s = \frac{r}{\varepsilon/(1-\varepsilon)} \quad (2)$$

ここで、 w , ρ_p は、タッピング容器中の全試料粒子質量および試料粒子密度である。

Fig. 4 Change of d_{a50} of agglomerate with agglomeration time

Fig. 5 Particle size distribution of agglomerates at $t_a=60 \text{ min}$

3. 実験結果および考察

3. 1 湿式球形造粒への造粒条件の影響

3. 1. 1 添加界面活性剤濃度の影響

Fig. 4に、架橋剤添加率 $r=0.3$ 一定の下で、添加界面活性剤濃度 C_{ole} を変化させた時の、質量基準の造粒粒子の 50% 粒子径 d_{a50} の経時変化を示す。図より明らかなように、造粒現象は添加界面活性剤濃度により大きく影響される。 $C_{ole} \leq 0.001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の条件では、全ての r の条件で造粒現象は起きた。また、造粒現象が起こる限界の C_{ole} は $0.002 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 付近に存在したが、実験ごとに限界値は若干変動し、その値を特定するに至らなかった。 $C_{ole} \geq 0.003 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の条件では、造粒現象は起きなかった。 $C_{ole} \leq 0.001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の条件では、全ての r の条件で架橋剤添加直後より造粒現象が起こり、 $t_a=5 \text{ min}$ の時点で既にペレット状造粒粒子が形成されていた。その後 $t_a=5 \sim 60 \text{ min}$ においては、 d_{a50} はほぼ一定となった。これより、本研究の最長造粒時間 $t_a=60 \text{ min}$ における d_{a50} を平衡造粒粒子径 d_{ae} として、以後の検討を行った。

Fig. 6 Changes of d_{ae} , γ_{ow} and θ with the change of C_{ole} at $r=0.3$

Fig. 5は、Fig. 4において造粒が起こる条件での、 $t_a=60$ minにおける造粒粒子の粒子径分布を示したものである。添加界面活性剤濃度の違いによる粒子径分布の違いは、ほとんど見られなかった。

Fig. 6は、Fig. 4の結果から得られた d_{ae} と、各 d_{ae} が得られた時の架橋剤／分散媒間の界面張力 γ_{ow} 、分散媒中における架橋剤の試料粒子表面への接触角 θ の測定結果を示したものである。 γ_{ow} は、 C_{ole} の増大とともに減少するが、造粒現象が起きない $C_{ole}=0.003$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ の条件においても、0.008N $\cdot$ m $^{-1}$ という値を示した。一方、 θ は、造粒現象が起こる $C_{ole}\leq 0.001$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ の条件では、31 $^{\circ}$ ～35 $^{\circ}$ の範囲のほぼ一定値を示した。ただし、図上のプロット点は10個の測定値の平均値であり、各測定値は平均値 $\pm 10^{\circ}$ 程度の範囲内であつた。この原因として、本研究では θ を造粒粒子中の液体架橋部の直接観察から測定しており、このため造粒操作中の個々の試料粒子表面の架橋剤による濡れの履歴の違いが、 θ の測定値に影響していることが考えられる。 $C_{ole}=0.003$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ では、試料粒子への架橋剤の付着が見られず、このため造粒現象は起きなかった。通常、接触角の大きさは、液滴の付着に関係する界面の界面エネルギーの釣り合いから説明される。しかし、界面活性剤の吸着が起こる状

Fig. 7 Effect of r on d_{ae}

Fig. 8 Changes of ϵ and s with the change of r

況下では、一方が固体面の場合の界面張力の測定は困難である。このため、 $C_{ole}=0.003$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ で架橋剤が試料粒子に付着しないことの原因については明らかではない。 θ は、架橋剤添加率 r の違いによりほとんど影響されなかった。

3. 1. 2 架橋剤添加率の影響

Fig. 7に、平衡造粒粒子径 d_{ae} への架橋剤添加率 r の影響を示す。 r を増大させると、最初はそれにつれて d_{ae} も増大するが、 $r=0.3\sim 0.35$ で d_{ae} は最大値を示し、それ以上の r では d_{ae} は逆に減少した。Fig. 8に、この時の造粒粒子内の間隙率 ϵ 、架橋剤の飽和度 s の測定結果を示す。間隙率 ϵ は0.31～0.40の値となった。この値より、造粒粒子内の試料粒子の集合状態は、ランダム密充填に近い状態と言える。一方、架橋剤飽和度 s は0.19～0.74となり、多くの場合、造粒粒子内の架橋剤はファニキュラー状態で存在していると考えられる。3. 2で述べるように、 ϵ , s はともに造粒粒子内での毛管吸引圧に影響を与え、毛管吸引圧は $s(1-\epsilon)/\epsilon$ の値とともに増大する。Fig. 8の結果より $s(1-\epsilon)/\epsilon$ の値を求めると、 $s(1-\epsilon)/\epsilon$ は $r=0.3\sim 0.35$ で極大値をとるような変化を示すことがわか

る。すなわち、Fig. 7中の d_{ae} の変化は、造粒粒子内に働く毛管吸引圧の変化に対応していると考えられる。

3. 2 平衡造粒粒子径の検討

平衡造粒粒子径は、造粒粒子の保形力である造粒粒子内に働く凝集力 F_c と撪拌による破壊力 F_d が釣り合った状態での粒子径であるといえる⁵⁾。

湿式球形造粒では、凝集力 F_c は主に架橋剤の液体架橋による毛管吸引圧によるものである。本研究では、Newittら¹⁰⁾、久保田ら¹³⁾の結果をもとに造粒粒子内に働く凝集力 F_c をEq. (3)で表した。

$$\begin{aligned} F_c &= k_1 s P_c d_{ae}^2 \\ &= k_1 s p P_e d_{ae}^2 \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 k_1 は定数、 P_c 、 P_e はそれぞれ毛管吸引圧、入口吸引圧である。 p は、 P_e から P_c を算出するための係数で、造粒粒子内の架橋剤飽和度 s の関数となる。入口吸引圧 P_e はEq. (4)で表される。

$$P_e = 6 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\gamma_{ow} \cos \theta}{d_{ps}} \quad (4)$$

ここで、 d_{ps} は試料粒子の比表面積球相当径である。

一方、造粒粒子に対する破壊力 F_d は、主に撪拌に伴う造粒粒子同士の衝突、あるいは造粒粒子と撪拌翼、造粒器壁との衝突の際に働く慣性力に起因するものと考えられる。慣性力は質量×加速度で表されるが、上記の各衝突で作用する加速度を個別に求めることは困難である。また、本研究内では、平衡造粒粒子径に近い状態での造粒粒子密度は、造粒条件によらずほぼ等しくなる。これらのことから、本研究では、造粒粒子に対する破壊力 F_d をEq. (5)で表すことにした。

$$F_d = k_2 (d_{ae}^3)^n \quad (5)$$

ここで、 k_2 は定数であり、 n は破壊力への慣性力の作用の仕方を表わすためのべき数である。

平衡造粒粒子径 d_{ae} は、 $F_d = F_c$ の条件における造粒粒子径であるから、 d_{ae} はEq. (6)で表される。

$$d_{ae} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{1}{3n}} (s p P_e d_{ae}^2)^{\frac{1}{3n}} \quad (6)$$

Fig. 9に、 d_{ae} と $s p P_e d_{ae}^2$ との関係を示す。図より明らかなように、 d_{ae} と $s p P_e d_{ae}^2$ との関係は、最小二乗法により求められた相関式Eq. (7)により良く相関される。

Fig. 9 Relationship between d_{ae} and $s p P_e d_{ae}^2$

Fig. 10 Relationship between d_{ae} and $s p P_e$

$$d_{ae} = 5.7 \times 10^{-3} (s p P_e d_{ae}^2)^{0.34} \quad (7)$$

この結果は、本研究のような撪拌速度一定の条件下では、平衡造粒粒子径が造粒粒子の断面全体に働く凝集力に応じて決定されることを示している。Eq. (7)より、Eqs. (5), (6)中のべき数部の n の値は0.98となる。この結果とEq. (5)より、衝突などによる造粒粒子の破壊の際には、生ずる慣性力にほぼ比例して破壊力が增大することが考えられる。

Eq. (7)より、平衡造粒粒子径 d_{ae} と造粒粒子内の単位断面面積当りに働く毛管吸引力 $s p P_e$ との関係は、Eq. (8)で表される。

$$d_{ae} = 9.7 \times 10^{-8} (s p P_e)^{1.06} \quad (8)$$

Eq. (8)より、 d_{ae} は、 $s p P_e$ が大きくなるにつれて比例に近い関係で増大することがわかる。各造粒実験においては、造粒粒子内の間隙率 ε 、架橋剤飽和度 s 、界面張力 γ_{ow} 、接触角 θ が、同時に変化する。このため、これらの値の d_{ae} の影響を個別に検討することは困難であるが、 $s p P_e$ の値はそれら全ての変化の影響を含んだものといえる。Fig. 10に、 d_{ae} の測定値を $s p P_e$ に対してプロットした図を示す。

4. 結 言

球形試料粒子を用い、添加界面活性剤濃度、架橋剤添加率を変えて湿式球形造粒を行い、得られる平衡造粒粒子径について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 分散媒中への添加界面活性剤濃度の増大は、架橋剤／分散媒間の界面張力を減少させ、架橋剤の試料粒子表面への接触角にも影響を与えた。一定の添加界面活性剤濃度以上で試料粒子表面への架橋

剤の付着が起こらなくなり、このとき造粒現象は起きなくなった。

- 2) 平衡造粒粒子径は、造粒粒子内の間隙率と架橋剤飽和度の変化により大きく影響された。
- 3) 毛管吸引圧により造粒粒子内に働く凝集力と、攪拌による破壊力の釣り合いから平衡造粒粒子径が決まるというモデルにより、平衡造粒粒子径の測定値と湿式球形造粒に影響する各種要因との関係がよく説明された。

Nomenclature

C_{ole} : concentration of added sodium oleate	R : cumulative oversize percent	(%)
d_a : agglomerate diameter	r : addition ratio of bridging liquid	(-)
d_{ac} : equilibrium agglomerate diameter	s : saturation	(-)
d_{a50} : 50 % diameter of agglomerate	t_a : agglomeration time	(min)
d_p : diameter of raw particle	V : apparent volume of packed agglomerates bed	(m ³)
d_{ps} : specific surface diameter of raw particle	w : mass of raw particle in agglomerates	(kg)
d_{p50} : 50 % diameter of raw particle	γ_{ow} : interfacial tension of castor oil/disperse medium system	(N · m ⁻¹)
F_c : cohesive force	ϵ : porosity in agglomerate	(-)
F_d : destructive force	θ : contact angle	(°)
k_1 : constant in Eq. (3)	μ_o : viscosity of castor oil	(Pa · s)
k_2 : constant in Eq. (5)	ρ_o : density of castor oil	(kg · m ⁻³)
n : power exponent in Eq. (5)	ρ_p : density of raw particle	(kg · m ⁻³)
P_c : capillary suction potential	ϕ_p : packing volume fraction of agglomerates	(-)
P_e : entry suction potential		
p : coefficient in Eq. (3)		

References

- 1) Sakamoto, H. and J. Shimoizaka : "Agglomeration of Pyrite in Aqueous Suspension", *J. Min. Metal. Inst. Japan*, **94**, 805-808 (1978)
- 2) Takase, H. and M. Sugimoto : "Study on Deashing of Coal by the Oil Agglomeration Process-Influence of Growth of Agglomerates and Washing on Deashing Efficiency-", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **26**, 552-557 (1989)
- 3) Takase, H., K. Higashi and M. Sugimoto : "Study on the Deashing of Coal by the Oil Agglomeration Process-The Effect of Ground Coal Particle Size on Deashing Efficiency-", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **28**, 430-436 (1991)
- 4) Takase, H. and M. Sugimoto : "Influence of Agglomerate Size on Drainage of Packed Bed of Coal Agglomerates", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 238-245 (1989)
- 5) Capes, C. E. and J. P. Sutherland : "Formation of Spheres from Finely Divided Solids in Liquid Suspension", *Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop.*, **6**, 146-154 (1967)
- 6) Takenaka, H., Y. Kawashima, M. Nakashima and Y. Kurachi : "Interfacial Chemical Properties of Powder and Spherical Agglomeration in Liquid", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **16**, 681-686 (1979)
- 7) Kawashima, Y., K. Furukawa and H. Takenaka : "The Physicochemical Parameters Determining the Size of Agglomerate Prepared by the Wet Spherical Agglomeration Technique", *Powder Technology*, **30**, 211-216 (1981)
- 8) Kawashima, Y., K. Niwa, H. Takeuchi, T. Hino and T. Niwa : "Effects of Amount of Bridging Liquid on the Growth Process and the Compaction Process of Agglomerate in Wet Spherical Agglomeration", *Yakugaku Zasshi*, **110**, 591-597 (1990)
- 9) Hirajima, T., T. Takamori, M. Tsunekawa and M. Tsurui : "Studies of the Surface Properties of a Particle-Water-Oil System and Their Relationship to the Agglomerate Formation in a Liquid", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **24**, 771-776 (1987)
- 10) Newitt, D. M. and J. M. Conway-Jones : "A Contribution to the Theory and Practice of Granulation", *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **36**, 422-442 (1958)
- 11) Nippon Kagakukai : "Shin Jikken Kagaku Kouza 18",

pp. 78-79, Maruzen, Tokyo (1977)

- 12) Lee, D. I. : "Packing of Spheres and Its Effect on the Viscosity of Suspensions", *J. Paint Technol.*, **42**, 579-587 (1970)

- 13) Kubota, N., T. Kawakami and S. Ohtani : "A Dimensionless Group for the Capillary Suction Pressure", *Kagaku Kogaku*, **32**, 822-824 (1968)