多種粒子を含む懸濁液中での湿式造粒の検討

Wet Agglomeration in a Suspension of Particles of Multiple Materials

高瀬 均, 小島 明倫

Hitoshi Takase, Akimichi Kojima

Received 16 April 2001 ; Accepted 11 July 2001

Wet agglomeration was investigated in a suspension of particles of polar materials, soda-lime glass and calcium carbonate, and nonpolar material, polyethylene, using a nonpolar bridging liquid, dodecane. 10^{-2} mol/l -NaCl aqueous solution was used as a dispersion medium, and sodium oleate or dodecylamine hydrochloride was added to it as an additive surface active agent. Adsorption of surface active agent on particles of soda-lime glass and calcium carbonate at an appropriate value improved the wettability of particles to dodecane, and therefore facilitated the wet agglomeration of particles. Wettability of polyethylene particle to dodecane was good without surface active agent. When the concentration of additive surface active agent was less than 10^{-3} mol/l, the surface active agent did not affect the wettability of polyethylene particle to dodecane. Selective wet agglomeration was successfully performed in a suspension of multiple materials by controlling the adhesion tension of dodecane on each particle. Separation of each particle from suspension was carried out well by taking advantage of the selective wet agglomeration.

Key Words : Wet agglomeration, Contact angle, Adhesion tension, Surface treatment, Particle-Particle separation

1. 緒 言

湿式球形造粒において、造粒現象が起こる主たる原因は、架橋液体の懸濁粒子間への液体架橋により発生する毛管吸引圧の働きによる造粒粒子内凝集力である¹⁻⁴⁾。毛管吸引圧が造粒粒子内で凝集力として働くためには、架橋液体の固体粒子表面に対する接触角が90°未満となる必要がある。すなわち、湿式球形造粒は固体粒子表面に対する架橋液体の濡れ性により強く支配される。この濡れ性を、粒子および架橋液体滴の表面の改質により任意に制御できれば、希望する懸濁粒子のみからなる造粒粒子の形成、すなわち選択的造粒が可能となる。

これまで湿式球形造粒に関して多くの研究がなされているが、そのほとんどは1種類の試料粒子を用いての造粒粒子製造^{1, 5-7)}に関するものである。その他と

しては、湿式球形造粒法は低品位炭の脱灰操作⁸⁻¹⁰⁾にも利用されている。脱灰操作は、低品位炭を微粉碎して得られる石炭可燃部粒子と灰分粒子の2種類の粒子が懸濁した液中での、1種類粒子の選択的造粒と言える。しかし、選鉱分野における他の数例を除いて、他分野において選択的湿式造粒法が多種種類の粒子を含む懸濁液中での成分分離操作に適用された例はあまり見られないようである。選択的湿式造粒は、粒子径や密度の差、磁気力などを利用して分離が困難な微粒子混合物の分離操作に特に有効と考えられる。

界面の濡れ性の違いを利用した懸濁微粒子の分離法の他の有力な方法としては、浮選がある。浮選では、水中で目的粒子表面が捕収剤により疎水化され、これを気泡に付着させて他の粒子と分離される。気泡は浮上して液面でフロスを形成し、このフロスより高濃度の目的粒子が得られる。湿式球形造粒法による選択的造粒を浮選と比較すると、以下のことが言える。選択的造粒の長所としては、被分離粒子が粒子径がより増大した造粒粒子として得られることから、被分離粒子の分散媒中からの回収が容易であること、および造粒粒子中の含液率が低いことが挙げられる¹¹⁾。また、湿

APT2000 (2000年12月, バンコク (タイ)) で発表
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)

Table 1 Properties of raw particles

Raw particle	Affinity for water	ζ -potential in 10^{-2} mol/l - NaCl aq. soln. (mV)	d_{p50} (m)	ρ_p (kg/m^3)
Soda-lime glass	Hydrophilic	- 85.8	1.86×10^{-5}	2.39×10^3
Calcium carbonate	Hydrophilic	31.8	9.20×10^{-6}	2.72×10^3
Polyethylene	Hydrophobic	- 84.3	2.15×10^{-5}	9.40×10^2

式球形造粒法の装置形態は浮選に比較して単純であり、密閉系中にも装置を組み込める利点がある。一方、選択的造粒の短所は、所定量の架橋液体が必要なことであり、場合によっては分離粒子の純度を上げるため、造粒粒子中からの架橋液体の除去が必要となることも有りうる。しかし、造粒粒子からの架橋液体の回収と再利用が可能となるシステムが構築されれば、このような短所も改善されると考えられる。

このような特徴を持つ選択的湿式造粒による混合微粒子群の分離は、より広い分野での様々な物質の分離操作に利用できると考えられる。本研究では、湿式球形造粒法（以後、湿式造粒法と呼ぶ）により材質の異なる3種類の粒子を含む懸濁液中で選択的造粒を行い、これに及ぼす個々の懸濁粒子の架橋液体に対する濡れ性の影響について検討した。懸濁粒子の架橋液体に対する濡れ性を、分散媒中に添加した界面活性剤の懸濁粒子および架橋液体滴への吸着により変化させた。

2. 実験装置および方法

2. 1 湿式造粒

2. 1. 1 試料粒子および分散媒

湿式造粒を、界面物性がそれぞれ異なる極性物質のソーダ石灰ガラス粒子（以後、ガラス粒子と呼ぶ）、炭酸カルシウム粒子、無極性物質のポリエチレン粒子を用いて行った。各試料粒子の物性を **Table 1** に、遠心沈降式粒度分布測定装置（島津製作所製、SA-CP3）で測定した粒子径分布を **Fig. 1** に示す。ガラス粒子、ポリエチレン粒子はほぼ球形粒子であり、炭酸カルシウム粒子は非球形粒子である。分散媒として 10^{-2} mol/l - NaCl 水溶液を用い、これにアニオン性界面活性剤であるオレイン酸ナトリウム ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$)、またはカチオン性界面活性剤であるドデシルアミン塩酸塩 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$) を $0 \sim 3 \times 10^{-2}$ mol/l の範囲内で添加した。本研究での懸濁粒子濃度および空気透過法で測定した各試料粒子の比表面積をもとに、添加界面活性剤量と全懸濁粒子表面を単分子層で覆う

Fig. 1 Particle size distribution of raw particles

○ : Soda-lime glass,
△ : Calcium carbonate,
□ : Polyethylene

に必要な界面活性剤量との関係を考えて、 3×10^{-2} mol/l の条件での添加界面活性剤量は、全粒子表面を単分子層で覆うに必要な界面活性剤量の約 260 ~ 1700 倍に相当する。ここで、両界面活性剤の1分子当たりの吸着占有面積を $30 \text{ \AA}^2$ ^{12, 13)} と仮定した。

2. 1. 2 造粒実験

造粒実験を以下の手順で行った。最初に、架橋液体である無極性のドデカン ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, $\rho_d = 7.42 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$, at 30°C) を、超音波攪拌器 (SHARP 製, UT-105H) を用いて 50 cm^3 の分散媒中でエマルション化し、それと同時に試料粒子を内径 7cm の攪拌槽造粒器内の分散媒中に入れて懸濁させた。この時間を 10 分間とした。造粒器は既報³⁾ で用いたものと同じである。ドデカンエマルション化を、分散媒容積 1 に対しドデカン容積を 0.06 ~ 0.12 の範囲内で変えて行った。これにより、造粒時のドデカン容積の全懸濁粒子容積に対する比である架橋液体添加率 r を、0.17 ~ 0.5 と変化させた。エマルション化されたドデカン滴の粒子径分布を **Fig. 2** に示す。ドデカン滴の 50 % 粒子径は $3 \sim 5 \mu\text{m}$ となり、添加界面活性剤濃度の違いによる滴径への影響はほとんど見られなかった。

次に、ドデカンエマルションを注射器を使って造粒

Fig. 2 Particle size distribution of dodecane droplets

- : Non-addition of surface active agent,
- △ : $C_{ole} = 10^{-4} \text{ mol/l}$,
- ▲ : $C_{ole} = 3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$,
- : $C_{dod} = 10^{-4} \text{ mol/l}$,
- : $C_{dod} = 3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

器内に注入して、10分間の造粒操作を行った。造粒時の攪拌速度を 25 s^{-1} 、造粒器内温度を 30°C 、造粒器内の全懸濁液量を 490 cm^3 とした。分散媒中の試料粒子の容積濃度 C_p を $1.25 \sim 3.75 \text{ vol\%}$ とした。造粒現象が起こる場合、架橋液体添加後3～5分間でペレット状造粒粒子となり、造粒時間10分間以上の造粒粒子径の増大は小さかった。

2. 1. 3 試料粒子の造粒性の評価

本研究で行った全ての実験条件で造粒現象が起こるわけではなく、また、得られる造粒粒子は多種類の試料粒子を含んだ複合造粒粒子となっている場合が多いと考えられる。このような状況下での各試料粒子の造粒性の評価を、以下の方法で行った。

10分間の造粒操作後、造粒器内の懸濁液を 3 cm^3 採取してシャーレに入れ、残りの懸濁液を底部に100mesh (目開き $147 \mu\text{m}$) の篩をつけた円筒型脱水器内に注ぎ、通気脱水により造粒粒子を篩上に分離した。分離された造粒粒子の外観の例を Fig. 3 に示す。分離された造粒粒子中のドデカンへヘキサン洗浄により除去し、残った固体粒子を絶乾した。この固体粒子中に炭酸カルシウム粒子が含まれている場合には、これを 2 mol/l -HCl 水溶液に入れ、そのときの溶解質量を炭酸カルシウム粒子質量とした。ガラス粒子とポリエチレン粒子の質量を、HCl 水溶液中で溶解せずに残った固体粒子の密度測定の結果を使って算出した。測定された各試料粒子の質量をその密度で割ることにより、造粒粒子中に含まれていた各試料粒子の容積を求めた。造粒粒子の分離の際に100mesh篩を通

Fig. 3 Photographs of agglomerates made of various raw particles

- (a) Soda-lime glass, $C_p = 1.25 \text{ vol\%}$, $r = 0.5$, $C_{dod} = 10^{-3} \text{ mol/l}$
- (b) Calcium carbonate, $C_p = 1.25 \text{ vol\%}$, $r = 0.5$, $C_{ole} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
- (c) Polyethylene, $C_p = 1.25 \text{ vol\%}$, $r = 0.5$, No addition of surface active agent
- (d) Soda-lime glass-Calcium carbonate-Polyethylene, $C_p = 3.75 \text{ vol\%}$, $r = 0.33$, $C_{dod} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

過して脱水液中に含まれる各試料粒子の容積も、上記とほぼ同様の手順により求められた。試料粒子 i の造粒性を、Eq. (1) で定義される試料粒子 i の造粒粒子中への回収率 α により評価した。

$$\alpha = \left(\frac{V_{oi}}{V_{ti}} \right) \times 100 \quad (1)$$

ここで V_{oi} は、100mesh篩上に分離された試料粒子 i の容積、 V_{ti} は篩上、脱水液中に含まれる試料粒子 i の全容積である。

造粒操作後に採取した 3 cm^3 の懸濁液に含まれる造粒粒子の粒子径測定を、万能投影機 (OLYMPUS 製) を使って以下のように行った。Feret 径が $100 \mu\text{m}$ 以上となる造粒粒子を50個無作為抽出し、それらのFeret径を測定してその算術平均値 d_{aa} を求めた。粒子径測定をFeret径が $100 \mu\text{m}$ 以上の造粒粒子に対して行ったのは、既往の研究¹¹⁾において100meshの篩上に分離された造粒粒子群の最小平均粒子径が約 $100 \mu\text{m}$ であったことによる。このような方法

により d_{aa} を求めたのは、造粒粒子の強度が充分でなく、このため篩を使つての固液分離操作において造粒粒子が変形し、元の造粒粒子径の測定が困難となる場合が見られたためである。 d_{aa} を篩上に分離された造粒粒子群の平均粒子径に対応するものと仮定し、 α と d_{aa} との関係についても検討した。

2.2 界面物性測定

$30 \pm 1^\circ\text{C}$ における架橋液体／分散媒間の界面張力 γ_{ow} の測定を、懸滴法^{3, 14)} により行った。分散媒中で出口が上方を向いた外径 0.4mm の注射針先端より架橋液体を出して滴を作り、10 分間経過後の架橋液体滴の形状より γ_{ow} を算出した。

接触角 θ の測定を以下のように行った。造粒現象を検討する際の接触角の測定法としては、造粒粒子中の架橋液体の接触角を測定する直接測定法^{3, 4)} が最良と考えられるが、同法による測定が全実験条件で可能なのはポリエチレン粒子に対してのみであった。ガラス粒子の場合には、接触角が 90° 前後になると、透明なガラス粒子と液体架橋の凸面の区別が付きにくいこと、また、炭酸カルシウム粒子の場合には、明確な液体架橋そのものを見つけることが困難であった。このようなことから、これら二つの試料粒子に対する接触角としては、同じ材質の平板を用いての Hanging drop 法²⁾ により測定された値を用いることにした。

接触角の直接測定法を、10 分間の造粒操作後、造粒器内から採取した懸濁液中の造粒粒子を用いて行った。Hanging drop 法による測定では接触角計（協和界面科学製、CA-A 型）を用いた。平板として、ガラス粒子と同じ材質のスライドガラス、および CaCO_3 純度ほぼ 100 % の石灰石平板を研磨したものを用いた。スライドガラス面の洗浄¹⁵⁾ を、中性洗剤による洗浄後、流下水道水中および蒸留水中で充分な洗浄を行うことにより行った。石灰石平板面の洗浄を、研磨後、流下水道水中および蒸留水中で充分な洗浄を行うことにより行った。測定では、まず $30 \pm 1^\circ\text{C}$ に保たれた分散媒中に平板の測定平面を浸し、それと同時に出口が上方を向いた注射針の先端より架橋液体滴を出して、10 分間静置させた。その後、架橋液体滴を試料平板の測定平面に付着させ、付着液滴の形状に変化が見られなくなつてから、接触角を測定した。

分散媒中の試料粒子、架橋液体滴のゼータ電位 ζ を、顕微鏡電気泳動法⁴⁾ により $27 \sim 30^\circ\text{C}$ の条件で測定した。測定は、分散媒中で 10 分間懸濁された後の試料粒子、架橋液体滴に対して行われた。

Fig. 4 Interfacial tension of dodecane/dispersion medium system
Additive surface active agent :
○ : Sodium oleate ;
△ : Dodecylamine hydrochloride

Fig. 5 Change of contact angle with concentration of additive surface active agent
○ : Soda-lime glass,
△ : Calcium carbonate,
□ : Polyethylene

3. 実験結果および考察

3.1 界面物性への添加界面活性剤濃度の影響

Figs. 4, 5 に、架橋液体／分散媒間の界面張力 γ_{ow} 、

架橋液体の試料粒子に対する接触角 θ の測定結果を示す。

界面張力 γ_{ow} は、添加界面活性剤濃度の増大につれて減少した。接触角 θ は、ガラス粒子に対する場合には、添加界面活性剤種により変化の様子が大きく異なった。オレイン酸ナトリウム添加下では、多くの場合にドデカン滴がガラス面上にほぼ球形で存在するようになり、このとき θ を 180° とした。ドデシルアミン塩酸塩添加下では、添加濃度 $C_{dod} \leq 3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の範囲内では、 θ は C_{dod} の増大につれて減少し、ガラス面に対するドデカンの濡れ性が増した。しかし、 $10^{-2} \text{ mol/l} \leq C_{dod}$ では $\theta = 180^\circ$ となった。炭酸カルシウム粒子、ポリエチレン粒子に対する θ は、両界面活性剤添加の場合ともに類似した変化を示した。接触角 θ は、Young-Dupréの式に示されるように、ドデカンの付着に関係する三つの界面エネルギーの釣り合いから決定される。しかし、測定可能なのはドデカン/分散媒間の界面張力 γ_{ow} のみであることから、Fig. 5 中の θ の変化パターンを明確に説明することはできない。

γ_{ow} 、 θ の変化に最も影響を与えているものとして、分散媒中の添加界面活性剤の固体粒子表面およびドデカン滴表面への吸着が考えられる。Fig. 6 は、分散媒中における試料粒子、ドデカン滴のゼータ電位 ζ の測定結果を示したものである。分散媒中にオレイン酸ナトリウムが添加されている場合、全ての試料粒子およびドデカン滴の ζ は負の値となった。特に、界面活性剤無添加の条件では正に帯電する炭酸カルシウム粒子の ζ の負の方向への変化が大きい。一方、ドデシルアミン塩酸塩添加下では、ほとんどの ζ は正の値となった。この場合も、界面活性剤無添加の分散媒中では負の値となるガラス、ポリエチレン粒子の ζ の、正の方向への変化が大きくなっている。

オレイン酸ナトリウム、ドデシルアミン塩酸塩は水中で電離し、さらに加水分解によりそれぞれ次のような平衡関係が成立している。

Eqs. (2), (3) の室温での平衡定数はそれぞれ $10^{-5.16}$, $4.3 \times 10^{-4.17}$ である。一方、造粒操作前の試料粒子の予備攪拌後の懸濁液中の pH は、オレイン酸ナトリウム添加時では $8 \sim 10.5$ 、ドデシルアミン塩酸塩添加時では $6 \sim 9$ である。これらの pH 値と上記の平衡定数

Fig. 6 ζ -potential of raw particle and dodecane droplet
Additive surface active agent :
Sodium oleate
○ : Soda-lime glass,
△ : Calcium carbonate,
□ : Polyethylene, ▽ : Dodecane
Additive surface active agent :
Dodecylamine hydrochloride
● : Soda-lime glass,
▲ : Calcium carbonate,
■ : Polyethylene, ▼ : Dodecane

より、造粒時には添加界面活性剤の一部はドデカン滴中に溶解するものの、分散媒中では界面活性剤のほとんどは $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$ として存在することになる。すなわち、分散媒中への界面活性剤の添加による ζ の変化は、主に $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$ の試料粒子およびドデカン滴表面への吸着により起こっているものであり、 γ_{ow} 、 θ の変化はこれらの界面活性剤イオンの吸着層の存在による影響と言える。

Fig. 7 に、Figs. 4, 5 の結果を使って算出した付着張力 $\gamma_{ow} \cos \theta$ を示す。既報^{3, 4)}で示したように、湿式造粒による平衡造粒粒子径 d_{ae} とこれに影響する種々の要因との関係は Eq. (4) で表わされ、べき数 a として 1 に近い値が得られている。

$$d_{ae} \propto \left\{ sp \left(6 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\gamma_{ow} \cos \theta}{d_{ps}} \right) \right\}^a \quad (4)$$

ここで、 ε 、 s は造粒粒子内の空隙率および架橋液体の飽和度であり、 p は入口吸引圧から毛管吸引圧を算出するための係数、 d_{ps} は試料粒子の比表面積球相当径である。Eq. (4) より湿式造粒においては、造粒粒子径は付着張力 $\gamma_{ow} \cos \theta$ が正で、その値が大きくなるにつれて増大することになる。一方、 $\theta > 90^\circ$ となって付着張力が負の場合、造粒現象は起こらない。

Fig. 7 Change of adhesion tension with concentration of additive surface active agent

○ : Soda-lime glass,
△ : Calcium carbonate,
□ : Polyethylene

Fig. 7において、付着張力は試料粒子の種類によりそれぞれ異なる変化を示している。これらの付着張力値の違いを利用することにより、希望する粒子の選択的造粒が可能と考えられる。

3. 2 湿式造粒への付着張力の影響

Fig. 8に、分散媒中に1種類の試料粒子を懸濁させた湿式造粒を行った場合の、造粒粒子中への試料粒子の回収率 α 、平均造粒粒子径 d_{aa} の測定結果を示す。造粒現象は付着張力が正の値となる場合に起こり、全体として α 、 d_{aa} は付着張力が正でその値が大きいほど増大する傾向が見られる。オレイン酸ナトリウム添加下で炭酸カルシウム粒子を造粒させた場合において、添加濃度 C_{ole} が 10^{-3} mol/lと 3×10^{-3} mol/lの条件で、Fig. 7に示す付着張力と α の大小関係が逆転している結果が得られている。この原因の一つとして、湿式造粒時と界面物性測定時では、固体表面への吸着量の違いにより液中の残留オレイン酸ナトリウム濃度が異なり、その結果として界面物性測定値から算出される付着張力の値が、造粒時の付着張力の値を正確には再現していないことが考えられる。Fig. 1に

Fig. 8 α and d_{aa} by wet agglomeration in a suspension of particles of one material ($C_p = 1.25\text{vol}\%$, $r = 0.5$)

Additive surface active agent :

Sodium oleate

○ : α , ● : d_{aa}

Additive surface active agent :

Dodecylamine hydrochloride

△ : α , ▲ : d_{aa}

示すように、他の2粒子に比較して粒子径が小さく比表面積の大きい炭酸カルシウム粒子の場合には、このことがより起こりやすいと言える。 α が0以上となるときでも d_{aa} の値がプロットされていない場合が見られるが、これらは造粒粒子のペレット化が充分でなく、Feret径の測定が困難であったことによる。このことは、これ以後の図においても同様である。一方、付着張力が負の場合、造粒現象が起こらず、懸濁液のほぼ全てが100mesh篩を通過し、 α は0に近い値となった。すなわち、本研究で用いた試料粒子の湿式造粒は、付着張力の正負およびその大きさに強く影響されていることが分る。

3. 3 多種粒子懸濁液中での湿式造粒

分散媒中に2種類、3種類の試料粒子を懸濁させた液中で湿式造粒を行い、選択的造粒に及ぼす付着張力の影響を検討した。

Figs. 9, 10に、2種類の試料粒子を同量ずつ懸濁さ

Fig. 9 α and d_{aa} by wet agglomeration in a suspension of particles of soda-lime glass and calcium carbonate ($C_p=2.5\text{vol}\%$, $r=0.25$)
 $\circ$: α of soda-lime glass,
 $\triangle$: α of calcium carbonate,
 $\bullet$: d_{aa}

Fig. 10 α and d_{aa} by wet agglomeration in a suspension of particles of soda-lime glass and polyethylene ($C_p=2.5\text{vol}\%$, $r=0.25$)
 $\circ$: α of soda-lime glass,
 $\square$: α of polyethylene,
 $\bullet$: d_{aa}

せ $C_p=2.5\text{vol}\%$ とした液中で湿式造粒を行った場合の、 α 、 d_{aa} の測定例を示す。ガラス-炭酸カルシウム懸濁液に対する結果を示した Fig. 9 では、 $C_{ole}=10^{-3}\text{mol/l}$ において、炭酸カルシウム粒子の 98% が造粒粒子中に回収され、ガラス粒子は 96% が脱水液中に分離されている。すなわち、炭酸カルシウム粒子のみの選択的造粒が良好に行われ、両試料粒子がほぼ分離されたことになる。 $C_{ole}=10^{-3}\text{mol/l}$ の条件では、付着張力は炭酸カルシウム粒子に対して正、ガラス粒子に対しては負となり、このことが炭酸カルシウム粒子の選択的造粒を良好に行わせた最大の原因である。ドデシルアミン塩酸塩添加の条件では、両試料粒子に対する付着張力の変化は類似している。このため、付着張力が共に正となる場合には、両試料粒子とも造粒され、ほぼ同じ α の値を示した。このとき、個々の造粒粒子は両試料粒子を含む複合造粒粒子となっていることが考えられる。

Fig. 10 のガラス-ポリエチレン懸濁液に対する結果では、 $C_{ole}=0\sim 3\times 10^{-4}\text{mol/l}$ の条件において、ポリエチレン粒子が選択的に造粒され、両試料粒子が造粒粒子中と脱水液中に良く分離されている。一方、ドデシルアミン塩酸塩添加下では、 $C_{dod}=0\text{mol/l}$ の条

件でのみポリエチレン粒子が選択的に造粒されている。これらの場合には、いずれもポリエチレン粒子に対する付着張力が正、ガラス粒子に対する付着張力が負となっている。付着張力が共に正の場合には、両試料粒子に対する α の値がほぼ同じとなった。

Figs. 11, 12 に、3 種類の試料粒子を同量ずつ懸濁させ $C_p=3.75\text{vol}\%$ とした液中で、架橋液体添加率 r を 0.17, 0.25, 0.33 と変えて湿式造粒を行った場合の α の測定結果を示す。Figs. 11, 12 とともに、各試料粒子の α が大きな値となる C_{ole} 、 C_{dod} 条件は、1 種粒子懸濁液の場合に類似している。しかし、ポリエチレン粒子に対する場合のように、1 種粒子懸濁液中での α は C_{ole} 、 C_{dod} の増大と共に単調減少するが、3 種粒子懸濁液中では C_{ole} 、 $C_{dod}\geq 3\times 10^{-4}\sim 3\times 10^{-3}\text{mol/l}$ で α が再び増加に転じるような、1 種粒子懸濁液の場合には起こらない現象も見られる。この原因としては、多種粒子懸濁液中での湿式造粒は、個々の懸濁粒子の架橋液体滴に対する濡れ性のみでなく、懸濁粒子同士の相互作用に基づく付着性にも影響されていることが考えられる。Figs. 11, 12 では、架橋液体添加率 r が大きくなるにつれて、造粒されやすい試料粒子の α が増大する傾向が見られる。これは Eq. (4) から分るよ

Fig. 11 α by wet agglomeration in a suspension of particles of three materials ($C_p=3.75\text{vol}\%$)
Additive surface active agent :
Sodium oleate
○ : Soda-lime glass,
△ : Calcium carbonate,
□ : Polyethylene

Fig. 12 α by wet agglomeration in a suspension of particles of three materials ($C_p=3.75\text{vol}\%$)
Additive surface active agent :
Dodecylamine hydrochloride
○ : Soda-lime glass,
△ : Calcium carbonate,
□ : Polyethylene

うに、 r の増大につれて造粒粒子内の架橋液体飽和度 s が増して造粒粒子径が増大し、100mesh 篩上に分離される造粒粒子量が増すためと考えられる。3 種粒子懸濁液中での湿式造粒による平均造粒粒子径 d_{aa} は、0.11~0.60mm となり、 r の増大につれて d_{aa} も増大する傾向が見られた。

Figs. 9~12 の結果より、多種類の試料粒子を含む懸濁液中での湿式造粒においても、各試料粒子の造粒現象への関与の仕方は、基本的には1種類の粒子懸濁液中での湿式造粒の場合とほぼ同じであると言える。これより、適した造粒条件を選ぶことにより、選択的湿式造粒による水中の混合微粒子の分離は可能であると言える。

4. 結 言

10^{-2}mol/l -NaCl 水溶液を分散媒として極性および

無極性物質よりなる多種類の粒子を含む懸濁液中で、無極性のドデカンに架橋液体として湿式球形造粒について検討した。分散媒中への添加界面活性剤として、極性のオレイン酸ナトリウムまたはドデシルアミン塩酸塩を用いた。実験の結果、以下の結論を得た。

- 1) 極性物質で親水性表面を持つソーダ石灰ガラス粒子、炭酸カルシウム粒子は、粒子表面への添加界面活性剤の適度な吸着により、ドデカンに対する濡れ性が大きく改善され、それにつれて両粒子の湿式造粒が容易となった。無極性物質で疎水性表面を持つポリエチレン粒子は、分散媒中への界面活性剤が無添加の条件でドデカンに対する濡れ性が良く、添加界面活性剤濃度が 10^{-3}mol/l 以下までの条件では、界面活性剤の添加によりドデカンに対する濡れ性はほとんど影響されなかった。
- 2) 多種類の粒子を含む懸濁液中において、個々の粒

子表面に対するドデカンの付着張力の制御により、希望する粒子の選択的湿式造粒が良好に行われた。

また、選択的湿式造粒を利用して、混合粒子中からの各粒子の分離が可能であることを示した。

Nomenclature

a : power exponent in Eq. (4)	(-)	r : addition ratio of bridging liquid	(-)
C_{dod} : concentration of dodecylamine hydrochloride	(mol/l)	s : saturation degree	(-)
C_{ole} : concentration of sodium oleate	(mol/l)	V_{oi} : volume of raw particle i separated on 100-mesh wire netting	(m ³)
C_p : concentration of raw particle in dispersion medium	(vol%)	V_{ti} : total volume of raw particle i	(m ³)
d_{aa} : arithmetic mean diameter of agglomerates	(m)	α : recovery ratio of raw particles	(%)
d_{ae} : equilibrium agglomerate diameter	(m)	τ_{ow} : interfacial tension of dodecane/dispersion medium system	(N/m)
d_d : diameter of dodecane droplet	(m)	ε : porosity	(-)
d_p : diameter of raw particle	(m)	ζ : zeta potential	(mV)
d_{ps} : specific surface diameter of raw particle	(m)	θ : contact angle	(deg)
d_{p50} : 50 % diameter of raw particle	(m)	ρ_d : density of dodecane	(kg/m ³)
p : coefficient	(-)	ρ_p : density of raw particle	(kg/m ³)
R : cumulative oversize percent	(%)		

References

- 1) 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)
- 2) 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)
- 3) Takase, H. and S. Shojiguchi : "Equilibrium Agglomerate Diameter in Wet Spherical Agglomeration", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **37**, 253-259 (2000)
- 4) Takase, H. and S. Shojiguchi : "Effect of Capillary Suction Potential on Agglomeration of Coal in Water", *J. Min. Mat. Process. Inst. Japan*, **117**, 117-122 (2001)
- 5) Kawashima, Y. and C. E. Capes : "An Experimental Study of the Kinetics of Spherical Agglomeration in a Stirred Vessel", *Powder Technology*, **10**, 85-92 (1974)
- 6) Rao, T. C. and M. Vanangamudi : "Quantitative Studies on the Coal-Oil Agglomeration Process", *Powder Technology*, **40**, 195-205 (1984)
- 7) Hirajima, T., M. Tsunekawa and T. Takamori : "Effect of Compaction Process on Agglomerates Growth", *J. Min. Mat. Process. Inst. Japan*, **108**, 146-152 (1992)
- 8) Capes, C. E., A. E. McIlhinney and R. D. Coleman : "Beneficiation and Balling of Coal", *Trans. SME/AIME*, **247**, 233-237 (1970)
- 9) Armstrong, L. W., A. R. Swanson and S. K. Nicol : "A Pilot-Scale Treatment of Coal Preparation Plant Effluent by the Selective Agglomeration Process", *CIM Bulletin*, November, 89-92 (1979)
- 10) Takase, H., K. Ikeda and M. Sugimoto : "Study on the Deashing of Coal by the Oil Agglomeration Process - The Effect of the pH of the Disperse Medium on Deashing Efficiency -", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **30**, 101-107 (1993)
- 11) Takase, H. and S. Sugimoto : "Influence of Agglomerate Size on Drainage of Packed Bed of Coal Agglomerates", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 238-245 (1989)
- 12) Mizuniwa, T., K. Iwano, I. Matsuoka and Y. Hotta : "Spectrophotometric Determination of Sodium Oleate with Nile Blue - Determination of the Amounts of Sodium Oleate Adsorbed on Nonsulfide Minerals -", *J. Min. Mat. Process. Inst. Japan*, **93**, 435-439 (1977)
- 13) Nishi, I., I. Imai and M. Kasai : "Kaimenkasseizai Benran", p. 109, Sangyo Tosho, Tokyo (1960)
- 14) Nippon Kagakukai : "Shin Jikken Kagaku Kouza 18", pp. 78-79, Maruzen, Tokyo (1977)
- 15) Nippon Kagakukai : "Shin Jikken Kagaku Kouza 18", pp. 95-96, Maruzen, Tokyo (1977)
- 16) Shimoiizaka, J. : "Some Problems on Nonsulfide Mineral Flotation", *Fusen*, **23**, 23-37 (1976)
- 17) Gaudin, A. M. and T. G. Decker : "Contact Angles and Adsorption in the System Quartz-Water-Dodecane Modified by Dodecyl Ammonium Chloride", *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 151-158 (1967)