

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年1 月17 日 (17.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/04351 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01F 11/24, B01J 2/16

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04512

(22) 国際出願日: 2000 年7 月6 日 (06.07.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 開成工業株式会社 (KAISEI KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒769-0201 香川県綾歌郡宇多津町浜一番丁1番地 Kagawa (JP). アイテック有限会社 (AITECH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒275-0021 千葉県習志野市袖ヶ浦5丁目7番20号 Chiba (JP). 月島機械株式会社 (TSUKISHIMA KIKAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-0051 東京都中央区佃2丁目17番15号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西本光宏 (NISHIMOTO, Mitsuhiro) [JP/JP]. 西本和仁 (NISHIMOTO,

Kazuhito) [JP/JP]; 〒769-0201 香川県綾歌郡宇多津町浜一番丁1番地 開成工業株式会社内 Kagawa (JP). 市村敬司 (ICHIMURA, Takashi) [JP/JP]; 〒275-0021 千葉県習志野市袖ヶ浦5丁目7番20号 アイテック有限会社内 Chiba (JP). 加藤善二 (KATO, Zenji) [JP/JP]. 伊藤正康 (ITO, Masayasu) [JP/JP]. 諏訪 聡 (SUWA, Satoshi) [JP/JP]. 関戸説郎 (SEKIDO, Nobuo) [JP/JP]; 〒104-0051 東京都中央区佃2丁目17番15号 月島機械株式会社内 Tokyo (JP).

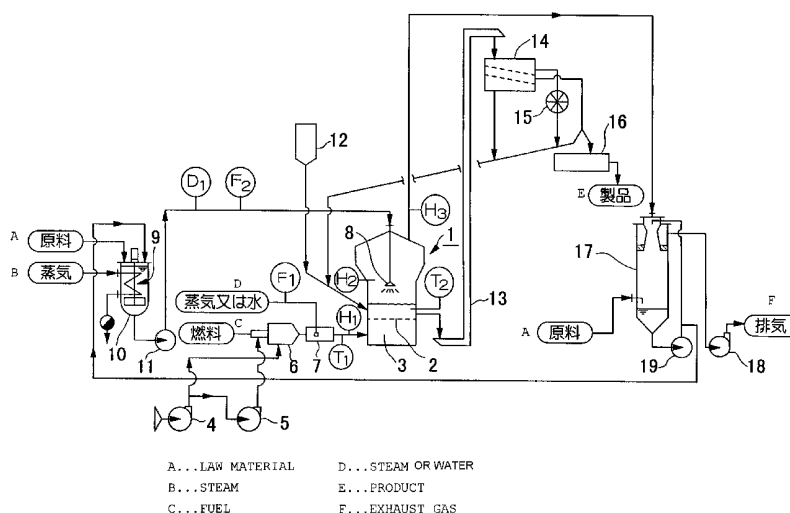
(74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR GRANULATING CALCIUM CHLORIDE HYDRATE AND GRANULATION APPARATUS

(54) 発明の名称: 塩化カルシウム水和物の造粒方法および造粒装置



(57) Abstract: In a method for granulating a calcium chloride hydrate wherein seed particles are fluidized in a fluid bed (1) and an aqueous solution of calcium chloride is sprayed from a spray nozzle (8) to the fluidized particles to thereby form granules of calcium chloride hydrate, the partial pressure of water in the fluid bed (1) is adjusted, by controlling a moisture content adjusting device (7) for a fluidizing gas and a concentration adjusting device (9) for an aqueous solution of calcium chloride at least based on measured values from a temperature sensor T1 for measuring a temperature in the fluid bed (1) and a humidity sensor H3 for measuring a humidity of the discharged gas from the fluid bed (1), so as for the vapor pressure of calcium chloride in the fluid bed (1) to have a value equal to that in the case of a calcium chloride hydrate containing a predetermined number of water molecule at a temperature in the fluid bed (1).

[続葉有]



WO 02/04351 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

流動層 1 において種粒子を流動させつつスプレーノズル 8 から塩化カルシウム水溶液を噴霧するなどして塩化カルシウム水和物の造粒物を生成するに際し、流動用ガスの水分調整装置 7 や塩化カルシウム水溶液の濃度調整装置 9 を、少なくとも流動層 1 内の温度を測定する温度センサ  $T_1$  と流動層 1 の排気湿度を測定する湿度センサ  $H_3$  との測定結果に基づいて制御して、流動層 1 内の水蒸気分圧を調整することにより、流動層 1 内の塩化カルシウムの蒸気圧を流動層 1 内の温度に対する所定の水分子数の塩化カルシウム水和物の蒸気圧に設定する。

## 塩化カルシウム水和物の造粒方法および造粒装置

### 技術分野

本発明は、流動層によって塩化カルシウム水和物の造粒物を生成する塩化カルシウム水和物の造粒方法および造粒装置に関するものである。

### 背景技術

従来より、塩化カルシウム水和物の造粒物を生成する方法および装置としては、塩化カルシウム水溶液をフレーカーに導入してフレーク状の造粒物を生成したり、あるいは回転ディスクなどによって空気中に飛散させることにより固化して粒状の造粒物を生成する方法などが用いられていた。

しかしながら、このような造粒方法および造粒装置にあっては、フレーカーを用いる場合には造粒物の形状がフレーク状に限定されてしまう一方、空気中に飛散させる場合では造粒物の粒子の形状が大きく歪んでしまうとともに粒度分布がきわめて大きくなり、さらには飛散させた塩化カルシウム水溶液を固化させるために大きな空間を要するという問題があった。また、これらフレーカーを用いる場合や塩化カルシウム水溶液を空気中に飛散させる場合に、供給された塩化カルシウム水溶液を確実に固化させるには、塩化カルシウム水溶液を予め約 180℃ 以上に加熱して濃度約 70 wt% 以上の熔融塩状態にまで濃縮しなければならない。従って、これらの方法では、このように塩化カルシウム水溶液を高濃度に濃縮するための高温加熱手段や熱源が必要となるのは勿論、高温高濃度の塩化カルシウム水溶液を取り扱うため、腐食などに対する対策も講じなければならない。

その一方で、例えば食品や医薬品などの製剤分野においては、流動層を用いて種粒子を流動させつつバインダー溶液等を噴霧して造粒物を生成する造粒方法や装置が提案されている。ところが、塩化カルシウム水和物には水和する水分子数が 1, 2, 4, 6 のものがあり、単に上記造粒方法や造粒装置を塩化カルシウム水和物の造粒に適用して塩化カルシウム粒子を流動させつつ塩化カルシウム水溶

液を噴霧しただけでは、所定の水分子数の塩化カルシウム水和物を得ることは不可能である。

本発明は、このような背景の下になされたもので、塩化カルシウム水溶液を高温加熱して高濃度に濃縮する必要がなく、しかも所定の水分子数の造粒物を生成することが可能な塩化カルシウム水和物の造粒方法および造粒装置を提供することを目的としている。

### 発明の開示

ここで、本発明の発明者らは、これらの塩化カルシウム水和物の流動層内における蒸気圧が、それぞれその水分子数に応じた所定の蒸気圧線図に基づいて流動層内の温度に対して所定の蒸気圧となることに着目した。言い換えれば、流動層内の温度と塩化カルシウムの蒸気圧との関係を適当に設定することにより、蒸気圧線図に基づいて所定の水分子数の塩化カルシウム水和物を得ることができるのである。しかして、本発明の造粒方法は、このような知見に基づいてなされたもので、流動層において種粒子を流動させつつ塩化カルシウム水溶液を噴霧して造粒物を生成する塩化カルシウム水和物の造粒方法であって、上述のように流動層内の温度と塩化カルシウムの蒸気圧との関係を適当に設定するに際し、上記流動層内の水蒸気分圧を調整することにより、流動層内の塩化カルシウムの蒸気圧を該流動層内の温度に対する所定の水分子数の塩化カルシウム水和物の蒸気圧に設定することを特徴とするものである。

従って、このように構成された塩化カルシウム水和物の造粒方法によれば、流動層内で流動する種粒子に噴霧された塩化カルシウム水溶液が付着して造粒するため、希薄な水溶液を用いて造粒物を生成することが可能であり、しかも流動層内の温度が比較的低温であっても、流動層内の水蒸気分圧を調整することにより、蒸気圧線図においてこの温度に対応する適当な蒸気圧に塩化カルシウムの蒸気圧を設定することができ、所定の水分子数の塩化カルシウム水和物を造粒することが可能となる。なお、上記種粒子としては、水和する水分子数が2～0の塩化カルシウム2水和物、塩化カルシウム1水和物、無水塩化カルシウムの粒子やこれらの混合物など、噴霧される水溶液と同じ塩化カルシウムの粒子の他に、塩化ナ

トリウムや塩化マグネシウムなどの粒子を種粒子としてもよい。

ここで、この流動層内の水蒸気分圧を調整するに際しては、一つに、上記流動層に供給される流動用ガスの水分量の調整によることが可能である。また、これと合わせて、あるいは単独で、上記流動層に供給される上記塩化カルシウム水溶液の濃度を調整することにより、上記流動層内の水蒸気分圧を調整することも可能である。さらに、流動層内の水蒸気分圧をより正確に調整するには、少なくとも上記流動層内における温度および該流動層からの排気湿度を測定することにより、上記流動層内の水蒸気分圧を制御することが望ましい。

また、上記フレイカーを用いた造粒方法や空気中に飛散させる方法では、それぞれ特定の形状の造粒物を生成することしかできないが、流動層を用いた上記造粒方法では、塩化カルシウム水溶液を噴霧する噴霧高さを調整することにより、所定の形状の造粒物を生成することが可能となる。すなわち、種々の実験によって得られた結果によれば、流動層の静止層高さに対する上記噴霧高さを比較的高く（例えば、300 mm以上）に設定することにより、噴霧された塩化カルシウム水溶液が飛沫となって種粒子の表面に点々と付着するため、金平糖形状の粒子を含んだ造粒物を生成することができるのに対し、流動層の静止層高さに対する上記噴霧高さを比較的低く（例えば、300 mm未満。好ましくは280 mm未満）に設定した場合には、塩化カルシウム水溶液が種粒子表面に均一に付着するため、丸粒状の粒子を含んだ造粒物を生成することができる。

一方、上記流動層内の水蒸気分圧を、該流動層内の塩化カルシウムの蒸気圧に対して調整することによっても、このように所定の形状の造粒物を生成することができる。例えば、上記水蒸気分圧を塩化カルシウム蒸気圧に対して十分低くすれば、噴霧高さを高くした場合と同様に金平糖形状の粒子が多くなり、逆に水蒸気分圧を塩化カルシウム蒸気圧に近づければ、丸粒状の粒子が多くなる。

さらに、こうして生成された造粒物のうちそのまま製品として使用に供することができるのは、一般に所定の粒度分布の範囲内の粒子だけであるので、上記流動層において生成された塩化カルシウム水和物の造粒物は、上記範囲よりも粒度の大きい粗粒子と上記範囲内の粒度の中粒子と粒度の小さい細粒子とに分別するのが望ましく、この場合、上記粗粒子はこれを粉砕して少なくとも細粒子とともに

に流動層に循環させ、新たな種粒子とすることが効率的である。ただし、流動層から排出される塩化カルシウム水和物の総重量と分別されて製品とされる上記中粒子の重量との比、すなわち生成された塩化カルシウム水和物の循環比は、1.5～10の範囲に設定されるのが望ましく、この循環比が上記範囲を上回ると循環する粒子が増えて製品として分別される中粒子が少なくなる一方、逆に循環比が上記範囲を下回ると流動層に供給される種粒子の不足を招くおそれがある。また、こうして造粒物を分別するに際しては、上記造粒物を、傾斜した少なくとも2段の振動篩によって分別するのが効率的である。なお、不規則な形状の粒を整形する場合は、循環させなくても、本発明を適用することにより、金平糖形状や丸粒状等の整形が可能となる。

一方、本発明の塩化カルシウム水和物の造粒装置は、上記造粒方法による塩化カルシウム水和物の造粒をより確実に行わしめるものであり、すなわち、流動層において種粒子を流動させつつ塩化カルシウム水溶液を噴霧して造粒物を生成する塩化カルシウム水和物の造粒装置であって、上記流動層に、この流動層内における温度を測定する温度センサと該流動層からの排気湿度を測定する湿度センサとを備え、少なくともこれらの温度センサおよび湿度センサの測定結果に基づく制御によって上記流動層内の水蒸気分圧を調整することにより、流動層内の塩化カルシウムの蒸気圧を該流動層内の温度に対する所定の水分子数の塩化カルシウム水和物の蒸気圧に設定することを特徴とする。

ここで、このように流動層内の水蒸気分圧を調整するに際しては、一つに、上記流動層に、該流動層に供給される流動用ガスの水分量を調整する水分調整装置を備えるとともに、この水分調整装置には、上記流動用ガスに付与される水分量を測定する流量センサと、水分調整された流動用ガスの温度および湿度を測定する温度センサおよび湿度センサとを備え、少なくともこれら流量センサ、温度センサ、および湿度センサの測定結果と流動層に備えられた上記温度センサおよび湿度センサの測定結果とに基づく制御によって上記流動用ガスの水分量を調整することが可能である。また、これに合わせて、あるいは単独で、上記流動層に、該流動層に供給される上記塩化カルシウム水溶液の濃度を調整する濃度調整装置を備えるとともに、この濃度調整装置には、濃度調整された塩化カルシウム水溶

液の濃度および流量を測定する濃度センサおよび流量センサを備え、少なくともこれらの濃度センサおよび流量センサの測定結果と流動層に備えられた上記温度センサおよび湿度センサの測定結果とに基づく制御によって上記塩化カルシウム水溶液の濃度を調整することも可能である。

ところで、この造粒装置において流動層に噴霧される塩化カルシウム水溶液は、その濃度や温度にもよるが流動層における造粒を一旦停止したり造粒作業を終了したりした際に当該造粒装置内の配管などにおいて滞留すると固結を生じて詰まり易く、こうして固結が生じると次に造粒作業を再開する際にはこの固結によって詰まった部分を溶解させなければならなくなって作業効率の低下を招く結果となるので、このような造粒を停止した際でも塩化カルシウム水溶液の固結を生じないように固結防止手段を備えるのが望ましい。ここで、上記塩化カルシウム水溶液をタンクにおいて所定の濃度に調整してこのタンクから供給管を介して上記流動層に供給して噴霧するようにした場合には、この供給管において固結が生じ易いので、上記固結防止手段としてはまず第1に、この供給管に、該供給管内の塩化カルシウム水溶液を上記タンクに返送する返送管を接続可能とするのが望ましく、造粒を停止した際にはこの返送管を介して供給管内の塩化カルシウム水溶液をタンクに返送し、供給管内に塩化カルシウム水溶液が残留しないようにすればよい。

また、例えば造粒作業を終了した後に次の造粒作業再開まで時間があくと、上記タンク内においても塩化カルシウム水溶液の固結が生じるおそれもあるが、そのような造粒作業終了後の固結を防止するために、例えばこのタンク内に保持された塩化カルシウム水溶液全量を造粒作業終了までの間加熱し続けたりするのは経済的ではない。その一方で、当該造粒装置には、上記流動層から排出される排気を洗浄水によって洗浄して該排気中の塩化カルシウム成分を回収するスクラバーが通常付設され、このスクラバーにおいては洗浄水に排気中の塩化カルシウム成分が溶解した塩化カルシウム水溶液が保持されることとなるので、上記固結防止手段として第2に、上記タンクをこのスクラバーに接続可能として、造粒作業終了時には該タンク内の塩化カルシウム水溶液を上記スクラバーに供給して保持可能とするのが望ましく、これにより、これらタンクとスクラバーとの塩化カル

シウム水溶液をまとめて加熱して保持することが可能となるので、経済的である。なお、造粒作業を再開するときには、このスクラバーからタンクに塩化カルシウム水溶液を返送して流動層に噴霧すればよい。

さらに、流動層には、該流動層に種粒子を供給するシードホッパーが接続されて、造粒作業再開時などに最初に造粒を行うときにはこのシードホッパーから種粒子が供給されることとなるが、この流動層において生成された塩化カルシウム水和物の造粒物の少なくとも一部を、上述のように流動層に直接的に循環させて種粒子とする以外に、選択的にこのシードホッパーに供給可能とすれば、例えば造粒作業の終了前にこのシードホッパーに上記造粒物を供給して貯留しておき、次の造粒作業再開時に種粒子として流動層に供給することができ、改めて種粒子を準備する必要がなくなって効率的である。また、場合によっては造粒された塩化カルシウム水和物のうち粒径の大きな造粒物が製品として必要とされることもあるので、上記流動層に、該流動層において生成された塩化カルシウム水和物の造粒物を粗粒子と中粒子と細粒子とに分別する振動篩装置を接続し、このうち上記粗粒子の少なくとも一部を選択的に製品造粒物として排出可能とするのが望ましい。

さらにまた、上述のように上記流動層にスクラバーを接続した場合においては、この排気を洗浄した洗浄水を、該スクラバーに循環可能とするとともに、その少なくとも一部を上記流動層側に供給可能とするのが望ましく、これにより、このスクラバーにおいて塩化カルシウム水溶液を濃縮して流動層側に供給、噴霧することができるので、造粒作業中にあっては上記タンクにおける濃度調整などを容易にすることができる一方、例えば造粒作業再開前に塩化カルシウム水溶液を濃縮する場合でも、上記タンクではなくこのスクラバーにおいて、流動層の乾燥、昇温により排出される高温の排気により、塩化カルシウム水溶液を予め濃縮しておくことができ、こうして濃縮された塩化カルシウム水溶液をタンクやあるいは流動層に直接的に供給することが可能となるので、濃縮時間の短縮を図ることができる。また、このスクラバーを、流動層から排出される排気を洗浄塔に導入して該洗浄塔内に噴霧される洗浄水により洗浄するスプレー式のスクラバーとすることにより、処理するガス流速が遅くなって圧損が小さくなることで排気ブロー

の動力を小さくすることができる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の塩化カルシウム水和物の造粒装置の第 1 の実施形態を示す図である。

図 2 は、塩化カルシウム水和物の蒸気圧線図である。

図 3 は、本発明の塩化カルシウム水和物の造粒装置の第 2 の実施形態を示す図である。

図 4 は、図 3 に示す第 2 の実施形態の造粒装置の第 1、第 2 のダンパー 24、25 の断面図である。

図 5 は、図 3 に示す第 2 の実施形態の造粒装置の貯留器 28 を示す断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

図 1 は、本発明の塩化カルシウム水和物の造粒装置の第 1 の実施形態を示すものである。この図において符号 1 で示すのは流動層であって、その底部には分散板 2 を介して加圧室 3 が形成されており、この加圧室 3 には、押込ブロア 4 および焼却ブロア 5 を備えて加熱された流動用ガスを供給する熱風炉 6 が、水分調整装置 7 を介して接続されている。また、流動層 1 内の分散板 2 よりも上部にはスプレーノズル 8 が上下動可能に垂下されており、このスプレーノズル 8 には濃度調整装置 9 を備えた塩化カルシウム水溶液のタンク 10 が供給ポンプ 11 を介して接続されている。さらに、流動層 1 にはシードホッパー 12 が接続されていて、上記分散板 2 のやや上方から該流動層 1 内に塩化カルシウム水和物の種粒子が供給可能とされている。なお、この種粒子としては、塩化カルシウム 2 水和物、塩化カルシウム 1 水和物、無水塩化カルシウムの粒子やこれらの混合物などの他、塩化ナトリウムや塩化マグネシウムなどの粒子を種粒子としてもよい。

ここで、本実施形態において、上記水分調整装置 7 は、上記熱風炉 6 から流動層 1 の加圧室 3 に供給される加熱されて乾燥した流動用ガスに蒸気または水を放射あるいは噴霧することにより、この流動用ガスの含有水分量すなわち湿度を所

定の値に調整可能な構成とされている。なお、供給される蒸気または水の供給量（流量）は流量センサ $F_1$ によって測定されるとともに、この水分調整装置7によって水分調整された流動用ガスの温度および湿度は、温度センサ $T_1$ および湿度センサ $H_1$ によってそれぞれ測定される。

また、上記濃度調整装置9は、原料塩化カルシウムが供給可能とされた上記タンク10内に高温の蒸気が供給される蒸気管が配設された構成とされており、タンク10に保持された塩化カルシウム水溶液を加熱して水分を蒸発させ、その濃度を所定の値に調整するようになされている。なお、こうして調整されて供給ポンプ11によりスプレーノズル8に供給される塩化カルシウム水溶液の濃度は濃度センサ $D_1$ により、供給量は流量センサ $F_2$ により、それぞれ測定される。また、流動層1内における温度は温度センサ $T_2$ により、湿度は湿度センサ $H_2$ により、それぞれ測定され、さらに湿度センサ $H_3$ によって流動層1から排出される排気の湿度が測定される。

一方、流動層1の造粒物の排出口にはバケットエレベータ13を介して振動篩装置14が接続されている。この振動篩装置14は、上段から下段に向けて網目が小さくなる複数の篩網が、それぞれ水平面に対して傾斜して振動装置により振動可能に設けられたものであって、バケットエレベータ13から供給された造粒物を、製品とされる所定の粒度分布の範囲内の中粒子と、これよりも粒度の大きい粗粒子と粒度の小さい細粒子とに分別可能とされている。なお、上記篩網の段数や網目の大きさ、水平面に対する傾斜角等は、製品として分別される造粒物の粒子の大きさや形状に応じて適宜設定される。

そして、振動篩装置14の上段側には粉碎機15が接続されていて、この上段側の篩網に掛かって分別された所定の粒度分布よりも大きい粗粒子を粉碎可能とされており、こうして粉碎された粗粒子は、振動篩装置14の下段側の篩網に掛かって分別された所定の粒度分布範囲内の中粒子の一部と、上下段の篩網を通過した所定の粒度分布よりも小さい細粒子とともに、上記シードホッパー12からの供給路を介して返送されて流動層1に循環可能とされている。また、上記中粒子の残りは乾燥冷却機16に供給されて固結防止処理が施され、製品として排出される。

さらに、湿度センサ $H_3$ が設けられた流動層1の排気口は、本実施形態では図1に示すようにベンチュリ式のスクラバー17に接続されており、流動層1から排出される排気を、このスクラバー17において洗浄水によって洗浄して該排気中に含まれる微細な塩化カルシウム粒子を除去した後、排気ブロー18によって排出可能とされている。なお、このスクラバー17において排気中の微細塩化カルシウム粒子を取り込んだ洗浄水は、スクラバーポンプ19によってスクラバー17に洗浄水として循環されるとともに、その一部は原料塩化カルシウムが加えられるなどして、流動層1に噴霧される塩化カルシウム水溶液として上記タンク10に循環可能とされている。

次に、このように構成された造粒装置を用いて塩化カルシウム水和物の造粒物を生成する場合の、本発明の造粒方法の一実施形態について説明する。本実施形態では、まず押込ブロー4から熱風炉6に押し込まれた空気が、焼却ブロー5からの空気で燃料を燃焼して生じた熱により所定の温度に加熱され、乾燥した状態で水分調整装置7に送られる。そして、この乾燥した空気は、水分調整装置7において蒸気または水が付与されて所定の水分量となるように調整された後、通常120～180℃程度の高温の流動用ガスとして流動層1の加圧室3に供給されて分散板2から噴出させられ、流動層1内に保持された塩化カルシウム種粒子を流動させる。なお、この種粒子としては、当該造粒装置の運転初期や流動層1内の粒子に不足が生じたような場合にはシードホッパー12から供給されたものが用いられ、造粒装置が通常運転している間は上記振動篩装置14から循環させられた細粒子、一部の中粒子、および粉砕機15によって粉砕された粗粒子が用いられる。

一方、この流動層1内ではスプレーノズル8が適宜上下動させられて所定の噴霧高さに配置されており、上記濃度調整装置9によって濃度調整された塩化カルシウム水溶液が、タンク10から供給ポンプ11により供給されて、このスプレーノズル8から噴霧される。ただし、この濃度調整装置9によって調整される塩化カルシウム水溶液の濃度は、従来のような熔融塩の状態よりは低いものであって、5wt%程度の希薄なものから高くても60wt%程度までとされており、通常は37～53wt%程度とされている。そして、こうして噴霧された塩化カルシウ

ム水溶液は、流動する種粒子の表面に付着して乾燥し、種粒子を肥大させて造粒物を生成する。

ここで、本実施形態では、流動層 1 に供給される流動用ガスの水分が上記水分調整装置 7 によって調整されるとともに、流動層 1 内に噴霧される塩化カルシウム水溶液の水分が上記濃度調整装置 9 によって該水溶液の濃度が調整されることにより調整され、すなわち流動層 1 に供給される水分量が調整されるので、これらによって流動層 1 内における水蒸気分圧が調整可能となる。そこで、この流動層 1 内における水蒸気分圧を調整することにより、図 2 に示すような塩化カルシウム水和物の水分子数に応じた蒸気圧線図に基づき、流動層 1 内の塩化カルシウムの蒸気圧を、該流動層 1 内の温度に合わせて、造粒しようとする水分子数の塩化カルシウム水和物の蒸気圧に設定する。

すなわち、例えば流動層 1 内の温度が  $90^{\circ}\text{C}$  であるときに、塩化カルシウム 2 水和物 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を生成する場合には塩化カルシウム蒸気圧が  $5.3\text{ kPa}$  ( $40\text{ mmHg}$ ) 程度に設定されるように、上記水分調整装置 7 および濃度調整装置 9 により流動層 1 内の水蒸気分圧をそれぞれ調整する。なお、この水蒸気分圧の調整による流動層 1 内の塩化カルシウム蒸気圧の設定は、本実施形態では上記温度センサ  $T_1$ 、 $T_2$ 、湿度センサ  $H_1 \sim H_3$ 、流量センサ  $F_1$ 、 $F_2$ 、および濃度センサ  $D_1$  による測定結果に基づき、望ましくは自動的に制御される。

また、上記造粒装置においては、流動層 1 内で流動する種粒子に塩化カルシウム水溶液を噴霧するスプレーノズル 8 が上下動可能とされていて、このスプレーノズル 8 の上下動により本実施形態では塩化カルシウム水溶液を噴霧する噴霧高さが調整可能とされている。しかるに、この噴霧高さが比較的高い場合には、噴霧された塩化カルシウム水溶液は細かな飛沫となって種粒子の表面に点々と付着して乾燥し、これにより、造粒される塩化カルシウム水和物は丸粒状の粒子の表面に所々突起が形成された金平糖形状を呈することとなる。一方、この噴霧高さが比較的低い場合には、噴霧された塩化カルシウム水溶液は種粒子の表面に全体的に付着して乾燥することとなり、表面が滑らかな丸粒状の粒子が生成されることとなる。

次いで、こうして流動層 1 において生成された造粒物は、バケットコンベア 1

3 によって上記振動篩装置 14 に投入され、傾斜した複数段の振動篩によって篩分けられて、所定の粒度分布の範囲よりも粒度の大きい粗粒子と、所定の粒度分布範囲内の中粒子と、この範囲よりも粒度の小さい細粒子とに分別される。そして、上述のように粗粒子は粉碎機 15 により粉碎されて細粒子および一部の中粒子とともに流動層 1 に返送される一方、残りの中粒子は乾燥冷却機 16 により固結防止処理が施され、製品としての塩化カルシウム水和物の造粒物として排出される。さらに、流動層 1 から排出された排気は、スクラバー 17 により微細な塩化カルシウム粒子が捕集されて除去された後に排出され、またこの微細塩化カルシウム粒子が溶け込んだスクラバー 17 の洗浄水の一部は、タンク 10 に返送されて循環させられる。

しかるに、このような塩化カルシウム水和物の造粒方法においては、まず、流動層 1 内で流動する種粒子に塩化カルシウム水溶液を噴霧してその表面に付着させ、これを加熱された流動用ガスによって乾燥することにより造粒物が生成されるので、従来のフレーカーを用いた方法や空気中に飛散させる方法のように塩化カルシウム水溶液を熔融塩状態にまで濃縮する必要がなく、希薄な水溶液を用いて造粒が可能であって、設備の腐食のおそれが少ないとともに、この水溶液を高濃度に濃縮するような加熱手段も必要としない。また、図 2 に示した塩化カルシウム水和物の蒸気圧線図によれば、一般的に製品として使用される塩化カルシウム 2、4、6 水和物に関しては、流動層 1 内の温度が例えば 60～150℃程度の比較的低い温度の場合でもその蒸気圧を適当に設定することによって造粒可能であり、しかもこの流動層 1 内の温度は、熱風炉 6 によって空気等の流動用ガスを加熱することにより、比較的容易に昇温させたり安定的に維持したりすることが可能である。

そして、上記造粒方法では、この流動層 1 内の温度に応じて該流動層 1 内における水蒸気分圧を調整することにより、造粒すべき所定の塩化カルシウム水和物の水分子数に合わせた蒸気圧に流動層 1 内の塩化カルシウム水和物の蒸気圧を設定することができ、これによって所望の水分子数の塩化カルシウム水和物を生成することができる。従って、上記構成の塩化カルシウム水和物の造粒方法によれば、製品としての用途に応じた適当な水分子数の塩化カルシウム水和物の造粒物

を確実に製造することができ、その後の処理を効率的かつ簡略に行うことが可能となる。

ここで、本実施形態では、このように流動層 1 内の水蒸気分圧を調整するに際して、上記水分調整装置 7 により流動層 1 に供給される流動用ガス水分量すなわち湿度を調整するとともに、上記濃度調整装置 9 により流動層 1 内に噴霧されて供給される塩化カルシウム水溶液の濃度を調整するようにしているが、例えばこれらのうちの一方により単独で流動層 1 内の水蒸気分圧を調整するように構成することも可能である。しかしながら、特に濃度調整装置 9 だけで水蒸気分圧の調整を図ろうとした場合には流動層 1 内の温度の変動などに対する即応性が不十分となるおそれがあるので、流動層 1 内の温度に合わせて濃度調整装置 9 により噴霧される塩化カルシウム水溶液の濃度を適当な濃度に保持しつつ水分調整装置 7 によって流動用ガスの水分を調整するようにし、すなわち本実施形態のようにこれら水分調整装置 7 と濃度調整装置 9 とを併用するようにして、流動層 1 内の水蒸気分圧の調整を図るのが望ましい。

また、本実施形態では、上記水分調整装置 7 に供給される蒸気または水の流量や水分調整された流動用ガスの温度および湿度、濃度調整装置 9 によって調整された塩化カルシウム水溶液の濃度および流量、さらに流動層 1 内の温度および湿度と流動層 1 からの排気の湿度が、それぞれ温度センサ  $T_1$ ,  $T_2$ 、湿度センサ  $H_1 \sim H_3$ 、流量センサ  $F_1$ ,  $F_2$ 、および濃度センサ  $D_1$  によって測定されている。そして、このうち少なくとも流動層 1 内の温度および流動層 1 からの排気湿度の測定結果により、上述した塩化カルシウム水和物の蒸気圧線図に基づいて塩化カルシウム水和物の蒸気圧が最適に設定されるように、水蒸気分圧を確実に調整することが可能となる。また、これに加えて本実施形態では、その他のセンサによる測定結果に基づき、流動用ガスの温度や湿度（水分量）、塩化カルシウム水溶液の濃度や流量をコンピュータ等を用いて自動的に制御することにより、一層正確な水蒸気分圧の調整を図ることが可能となる。

一方、上記造粒装置においては、塩化カルシウム水溶液が噴霧されるスプレーノズル 8 が上述のように上下動可能とされており、この塩化カルシウム水溶液の噴霧高さを適当な高さに設定することにより、この噴霧高さに応じた所定の形状

の造粒物が生成される。すなわち、この噴霧高さが比較的低い場合には、塩化カルシウム水溶液は種粒子の表面に液状のまま満遍なく均一に付着するため、造粒物は丸粒状の粒子に生成される。また、逆に噴霧高さが比較的高い場合には、噴霧された塩化カルシウム水溶液は飛沫となって種粒子の表面に点々と付着するため、この付着した部分が種粒子の表面に突起をなし、造粒物は金平糖形状の粒子に生成される。従って、例えば生成された塩化カルシウム水和物の造粒物を吸湿材として使用する場合に、後者のような金平糖形状の造粒物によれば粒子の周囲に十分な空間を確保して吸湿性の向上を図ることができる一方、前者の丸粒状の造粒物では前者に比べて単位容積当たりの容器への充填率を高くして長期に渡って安定した吸湿性を発揮することができ、すなわち目的に合わせた形状の造粒物を得ることが可能となる。

なお、この造粒された粒子が金平糖形状となるか丸粒状となるかは、塩化カルシウム水溶液の濃度や供給量、スプレーノズル 8 の形状や大きさ、流動層 1 内に保持される種粒子の量や流動用ガスの空塔速度などによっても影響を受けることが予想されるが、種々の条件において上記噴霧高さを変化させた実験の結果、流動層 1 の静止層高さに対する上記噴霧高さが 300 mm 以上に設定された場合に金平糖形状の粒子が顕著に生成されることが確認された。ただし、これは、噴霧高さが上記範囲に設定された場合にすべての粒子が金平糖形状になるというわけではなく、また噴霧高さが上記範囲を 1 mm でも下回った場合に金平糖形状の粒子が全く生成されないというわけでもなく、噴霧高さが上記範囲に設定された場合には、生成された造粒物中の金平糖形状の粒子の割合が顕著に高くなったという結果である。

一方、このように所定の形状の粒子を含んだ造粒物を生成するには、流動層 1 内における水蒸気分圧を、上記水分調整装置 7 や濃度調整装置 9 により、塩化カルシウムの蒸気圧に対して所定の圧力に調整することによっても可能である。すなわち、流動層 1 内の水蒸気分圧を塩化カルシウムの蒸気圧に対して十分に低く設定すれば、上記噴霧高さを高くした場合と同様に金平糖形状の粒子の割合が高くなり、これとは逆に流動層 1 内の水蒸気分圧を塩化カルシウムの蒸気圧に近づけた場合には、丸粒状の粒子の割合が高くなる。勿論、このように流動層 1 内の

水蒸気分圧の調整と上記噴霧高さの調整とを合わせて行えば、それぞれの形状の粒子の割合は一層高くなる。

また、本実施形態では、流動層 1 から排出された造粒物は振動篩装置 14 によって粗粒子と中粒子と細粒子とに分別され、このうち所定の粒度分布範囲内の中粒子だけが乾燥冷却器 16 によって固結防止処理されて製品とされ、粉碎機 15 によって粉碎された粗粒子および細粒子と一部の中粒子とが、種粒子として流動層 1 に循環させられるようになされている。従って、例えば上記製品として排出される塩化カルシウム水和物と流動層 1 に噴霧される塩化カルシウム水溶液との塩化カルシウム量をバランスさせた場合には、シードホッパー 12 からは運転初期だけ種粒子を流動層 1 に供給すればよく、通常の運転時には循環する上記粒子によって種粒子をまかなうことが可能となるので、効率的な運転を図ることができる。

ただし、このように振動篩装置 14 によって分別された粒子を流動層 1 に循環させるに際しては、この循環させられる粒子の量が製品とされる粒子の量に対して多くなりすぎると製品の歩留まりの劣化を招く結果となる一方、逆に循環する粒子量が製品粒子の量に対して少なすぎると、流動層 1 における種粒子量が不足して頻繁にシードホッパー 12 から種粒子を補充しなければならず、運転操作が煩雑となる。従って、流動層 1 から排出される塩化カルシウム水和物の総重量と分別されて製品とされる上記中粒子の重量との比、すなわち塩化カルシウム水和物の循環比は、1.5～10 の範囲に設定されるのが望ましい。なお、本実施形態では、振動篩装置 14 によって分別された中粒子の一部をも流動層 1 に循環させるようにしているが、この中粒子をすべて乾燥冷却機 16 に送って製品とするようにしてもよい。

また、本実施形態では、特にこの振動篩装置 14 が水平面に対して傾斜した複数段の篩網を振動装置によって振動させて造粒物を分別する構成とされていて、篩網を傾斜させることによって分別すべき粒子の大きさに対して目開き量を大きくすることができ、篩網を振動させることとも相俟って、目詰まりの発生を防止して効率的な分別を図ることができる。しかも、本実施形態では、この振動篩装置 14 によって分別された粒子のうち、製品とされる中粒子のみが乾燥冷却機 1

6 に送られて冷却されるだけであり、残りの粉碎された粗粒子、細粒子、および一部の中粒子は冷却されないまま流動層 1 に循環させられるので、これらの粒子の循環によって流動層 1 内の温度が大きく低下するのを避けることができ、熱的にも効率的な塩化カルシウム水和物の造粒を図ることができる。

これらに加えて、本実施形態では、流動層 1 から排出された排気をスクラバー 17 で洗浄したその洗浄水の一部を、流動層 1 に噴霧する塩化カルシウム水溶液のタンク 10 に循環させるようにしている。すなわち、排気中に含まれる塩化カルシウム水和物の微細粒子が溶け込んである程度の濃度を有した洗浄水に原料塩化カルシウムが加えられて流動層 1 内に噴霧されるので、同じ濃度の塩化カルシウム水溶液を噴霧するにしても、タンク 10 に供給すべき原料塩化カルシウムの量を低減することができ、より経済的な塩化カルシウム水和物の造粒を促すことが可能となる。

次に、図 3 ないし図 5 は、本発明の造粒装置の第 2 の実施形態を示すものであるが、この第 2 の実施形態では、その基本的な構成は上述した第 1 の実施形態の造粒装置と同様とされているので、共通する構成要素には同一の符号を配して説明を省略する。この第 2 の実施形態は、まず塩化カルシウム水溶液の固結防止手段を備えていることを特徴とする。すなわち、本実施形態では、まず第 1 の固結防止手段として、上記タンク 10 に保持された塩化カルシウム水溶液を供給ポンプ 11 を介して流動層 1 に供給して上記スプレーノズル 8 から噴霧する供給管 11A に、その流動層 1 側近傍において返送管 21 の一端が接続されており、この返送管 21 の他端は上記タンク 10 に接続されている。なお、上記供給管 11A の返送管 21 との接続部から流動層 1 内のスプレーノズル 8 に至るまでの間にはバルブ 11B が設けられている。

また、本実施形態では、第 2 の固結防止手段として、上記供給管 11A の供給ポンプ 11 側にバルブ 22A を介して排液管 22 の一端が接続されており、この排液管 22 の他端はスクラバー 23 に接続されている。なお、供給管 11A において排液管 22 との接続部より僅かに流動層 1 側にもバルブ 11C が設けられている。また、本実施形態における上記スクラバー 23 は、第 1 の実施形態のようなベンチュリ式のものではなく、洗浄塔 23A 内に導入された流動層 1 からの排

気を該洗浄塔 23A 内の上部に設けられたスプレーノズル 23B から噴霧される洗浄水によって洗浄するスプレー式のものとされており、この排気を洗浄して該排気中に含まれる塩化カルシウム成分を吸収した洗浄液は、該洗浄塔 23A 底部に保持されて蒸気により加熱され、第 1 の実施形態と同様にスクラバーポンプ 19 によって洗浄水として循環させられるとともに、その少なくとも一部が上記タンク 10 にも循環して供給可能とされている。

一方、流動層 1 において生成された塩化カルシウム水和物の造粒物のうち上記振動篩装置 14 により分別された粗粒子は、本実施形態では第 1 のダンパー 24 を介して、同じく分別された中粒子のうち製品として排出される以外の中粒子とともに粉碎机 15 に供給されて粉碎され、さらに細粒子とともに第 2 のダンパー 25 を介して種粒子として流動層 1 に循環可能とされている。ここで、上記第 1、第 2 のダンパー 24、25 は、図 4 に示すように上記分別された粗粒子や粗粒子および一部の中粒子を粉碎したものと細粒子とを給送する給送管 26 が二股に分岐させられるとともに、この給送管 26 内の分岐部分に遮蔽板 27 が揺動可能に取り付けられたもので、この遮蔽板 27 が分岐した給送管 26 の一方を塞ぐことにより、他方に粒子が選択的に給送可能な構成とされている。そして、上記第 1 のダンパー 24 にあっては、この分岐した給送管 26 は上記粉碎机 15 と乾燥冷却機 16 とにそれぞれ接続され、また上記第 2 のダンパー 25 にあっては、分岐した給送管 26 は流動層 1 と上記シードホッパー 12 とに接続されている。

なお、本実施形態において上記振動篩装置 14 により分別された中粒子は、図 5 に示すような貯留器 28 に供給されて一旦保持される。この貯留器 28 は、供給された中粒子を貯留するホッパー 28A と、このホッパー 28A の下端に取り付けられた振動コンベア 28B と、ホッパー 28A の高さ方向において中程の位置に設けられて上記粉碎机 15 に接続される供給管 28C とから構成されており、ホッパー 28A に貯留された中粒子を上記振動コンベア 28B によって必要な量ずつ抜き出して上記乾燥冷却機 16 に供給する一方、上記供給管 28C の位置を越えてホッパー 28A 内に貯留された中粒子は、この供給管 28C から排出されて上記粉碎机 15 に供給され、上述のように粗粒子とともに粉碎されるようにな

されている。

しかして、このように構成された第2の実施形態の造粒装置においては、上記第1の実施形態と同様の効果が得られるのは勿論のこと、第1、第2の固結防止手段として返送管21や排液管22が設けられているので、塩化カルシウム水和物の造粒を一旦停止したり造粒作業が終了したりしたときに、塩化カルシウム水溶液が滞留することにより固結を生じて次に造粒を再開する際に支障を生じるような事態を防ぐことができる。すなわち、例えばスプレーノズル8から流動層1内への塩化カルシウム水溶液の噴霧を中断して造粒を停止した場合、そのままでは供給管11A内に塩化カルシウム水溶液が残されて滞留することにより固結して詰まりを生じ、次に造粒を再開する際にスプレーノズル8から塩化カルシウム水溶液を噴霧しようとしても、供給管11Aに塩化カルシウム水溶液を供給することができなくなるおそれがあるが、本実施形態においてはこのような場合、上記バルブ11Bを閉じることによって供給管11A内に残された塩化カルシウム水溶液を返送管21を介してタンク10に返送したり、あるいは供給管11Aと返送管21とによって塩化カルシウム水溶液を循環させたりすることにより、供給管11A内の塩化カルシウム水溶液の滞留による固結を防止することができるのである。

また、このような一時的な造粒の中断ではなく、例えば所定の塩化カルシウム水和物の造粒が完了して造粒作業を終了し、比較的長い時間当該造粒装置を停止しておく場合などには、上記タンクに保持された塩化カルシウム水溶液においても滞留により固結が生じるおそれがある。しかるに、このようなタンク10における固結を防ぐには、この造粒装置が停止している間でもタンク10に蒸気を与え続けるとともに攪拌を行わなければならないが、熱的にも動力的にも経済性が損なわれることが避けられないが、本実施形態ではこのような場合、上述のように供給管11Aに残された塩化カルシウム水溶液を返送管21によってタンク10に返送した上で、バルブ11Cを閉じて排液管22のバルブ22Aを開き、タンク10内の塩化カルシウム水溶液をスクラバー23に排液することにより、このタンク10を空にして固結を防止することができる。従って、この場合には、同じ塩化カルシウム水溶液である塩化カルシウム成分が溶解した洗浄水とともに、上

記タンク 10 内の塩化カルシウム水溶液をスクラバー 23 に保持しておくことができるので、このスクラバー 23 内の塩化カルシウム水溶液のみを固結が生じないように加熱したりしておけばよく、タンク 10 でも固結の防止を図るのに比べて経済的かつ効率的である。また、次に造粒作業を再開する際には、このスクラバー 23 から上述のようにスクラバーポンプ 19 によってタンク 10 に塩化カルシウム水溶液を供給すればよい。

さらに、このように造粒作業が終了した後、次に作業を再開するときには、まず流動層 1 内を洗浄した後に上記熱風炉 6 から加熱された流動用ガスを供給して流動層 1 内を乾燥、昇温させるとともに、上記タンク 10 において塩化カルシウム水溶液を濃縮してその濃度を調整しなければならないが、本実施形態では上述のようにスクラバー 23 において洗浄水が循環可能とされるとともに、その少なくとも一部がタンク 10 に供給可能とされることにより、この造粒作業再開前の塩化カルシウム水溶液の濃縮時間を短縮することも可能となる。すなわち、この造粒作業再開前において、予めスクラバー 23 内に例えば 35 ~ 37 wt% 程度の濃度の塩化カルシウム水溶液を供給して循環させておき、このスクラバー 23 に、流動層 1 の昇温、乾燥時に発生した高温の排気を導入することで、このスクラバー 23 に供給される蒸気の熱と合わせて、該スクラバー 23 に供給された塩化カルシウム水溶液を短時間で例えば 50 wt% 程度の濃度まで濃縮することが可能となるのである。従って、本実施形態によれば、このような造粒作業再開時に必要とされる準備時間の短縮を図ることができるとともに、例えば造粒作業再開当初はタンク 10 を介さずにスクラバー 23 から流動層 1 に直接的に濃度調整された塩化カルシウム水溶液を供給して噴霧したり、場合によってはタンク 10 自体を省略したりすることも可能となる。なお、これについては、第 1 の実施形態のベンチュリ式のスクラバー 17 においても同様である。

さらに、本実施形態では、このスクラバー 23 が、第 1 の実施形態のようなベンチュリ式のスクラバー 17 ではなく、洗浄塔 23 A 内に導入された排気をスプレーノズル 23 B から噴霧される洗浄水によって洗浄するスプレー式のものとされている。しかるに、このようなスプレー式のスクラバー 23 は、上記ベンチュリ式のスクラバー 17 に比べて処理する排気的气体流速が遅くなり、これにより

圧損が小さくなるので、上記洗浄塔 23A から洗浄された排気を排出するための排気ブロア 18 の動力も小さくてすむという利点を有しており、従って本実施形態によれば、一層経済的な造粒を図ることが可能となる。

ところで、上述のように造粒作業を終了する際には、流動層 1 内の種粒子は固結を防ぐために排出されるため、次に造粒作業を再開するときにはシードホッパー 12 から改めて種粒子を流動層 1 内に供給しなければならないが、このときに系外から種粒子として塩化カルシウム水和物の造粒物をシードホッパー 12 に供給して流動層 1 に投入したのでは、非効率的かつ非経済的である。しかるに、これに対して本実施形態では、通常の造粒作業中は種粒子として流動層 1 に直接的に供給される塩化カルシウム水和物の造粒物の粗粒子や中粒子の粉碎物および細粒子が、上記第 2 のダンパー 25 の切り替えによって選択的にシードホッパー 12 に供給可能とされている。従って、上述のように造粒作業を終了する際には、この第 2 のダンパー 25 を切り替えてシードホッパー 12 に上記粗粒子や中粒子の粉碎物および細粒子を供給して種粒子として保持しておくことにより、次に造粒作業を再開するときには系外から種粒子を導入することなく流動層 1 に供給することが可能となり、効率的な造粒を図ることが可能となる。

しかも、本実施形態では、上記粉碎机 15 により、粗粒子に加えて貯留器 28 のホッパー 28A から供給管 28C を介して排出された中粒子の一部も粉碎されていた上で、上記細粒子とともに流動層 1 に循環させられたりシードホッパー 12 に貯留されたりして種粒子として利用されることとなるので、この種粒子の粒径が必要以上に大きくなるのを防ぐことができ、すなわち振動篩装置 14 において粗粒子として分別される塩化カルシウム水和物の造粒物の割合が大きくなるのを防いで、一層効率的な造粒を促すことが可能となる。ただし、このような造粒装置においては、第 1 の実施形態のように所定の範囲内の粒径の中粒子のみを製品として利用する以外にも、場合によってはそれ以上の粒径の粗粒子が製品として必要とされることもある。しかるに、そのような場合でも本実施形態では、上記第 1 のダンパー 25 を切り替えることにより、振動篩装置 14 において分別された粗粒子を選択的に乾燥冷却機 16 に供給して製品として排出することが可能であり、上述のような要求にも容易に対応することが可能であるという利点を有

している。

次に表 1 は、本発明の実施例を示すものであって、図 1 に示した第 1 の実施形態の造粒装置を用いて、流動層 1 内に噴霧される塩化カルシウム水溶液の濃度および噴霧量、流動層 1 に供給される流動用ガスの温度および空塔速度、流動層 1 の静止層高さからのスプレーノズル 8 の高さ、および循環比を種々に変更して塩化カルシウム 2 水和物の造粒物を生成した場合に、流動層 1 内の温度、水蒸気分圧、および塩化カルシウム 2 水和物の蒸気圧と、生成された粒子の形状および製品としての塩化カルシウム 2 水和物の濃度がどのように変化したかを調べたものである。なお、生成された塩化カルシウム水和物の粒子の平均粒径は、実施例 3 の場合において  $2750\text{ }\mu\text{m}$ 、粒度分布は  $2\sim4\text{ mm}$  であった。

しかるに、この表 1 に示す結果より、本発明によれば、すべての実施例 1～10 において  $37\text{ wt}\%\sim53\text{ wt}\%$  の希薄な塩化カルシウム水溶液により、確実に塩化カルシウム 2 水和物を造粒することが可能であり、また製品としての塩化カルシウム水和物の濃度が  $80\text{ wt}\%$  以下の一般的な造粒物を生成する場合には、実施例 1～6 に示されるように流動用ガスの温度も  $150^{\circ}\text{C}$  程度までの比較的低い温度で十分であった。さらに、実施例 7～10 のように高濃度の製品塩化カルシウム水和物を造粒する場合でも、流動用ガスの温度を昇温させるのは熱風炉 6 による流動用ガスの加熱温度を上昇させるだけであったので、従来のように塩化カルシウム水溶液を溶融塩状態にまで濃縮するのに比べ、きわめて容易であった。

一方、スプレーノズル 8 の高さを変化させた場合においては、噴霧される塩化カルシウム水溶液の濃度や噴霧量、あるいは流動用ガスの温度や空塔速度などの他の要因に関わらず、静止層高さから  $270\text{ mm}$  以下の場合の実施例 2～5 では粒子は丸粒状となり、 $320\text{ mm}$  以上の場合の実施例 1、6～10 では粒子は金平糖形状となった。ただし、これは上述のようにすべての粒子が丸粒状あるいは金平糖形状というわけではなく、その割合が顕著に多かったという結果である。

表 1

|                                                            | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3 | 実施例<br>4 | 実施例<br>5 | 実施例<br>6 | 実施例<br>7 | 実施例<br>8 | 実施例<br>9 | 実施例<br>10 |
|------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| 塩化カルシウム水溶液濃度 (wt%)                                         | 37       | 46       | 53       | 45       | 47       | 38       | 38       | 38       | 42       | 41        |
| 塩化カルシウム水溶液噴霧量 (L/H)                                        | 20       | 20       | 42       | 35       | 56       | 25       | 25       | 25       | 40       | 26        |
| 流動用ガス温度 (°C)                                               | 120      | 114      | 116      | 140      | 152      | 150      | 180      | 186      | 182      | 280       |
| 流動用ガス空塔速度 (m/s)                                            | 2.3      | 2.3      | 2.35     | 2.3      | 2.35     | 1.8      | 2.3      | 1.8      | 1.9      | 2.2       |
| スプレーノズルの静止層高からの高さ (mm)                                     | 320      | 270      | 140      | 140      | 50       | 320      | 320      | 320      | 320      | 320       |
| 循環比                                                        | 約6倍      | 約10倍     | 約4倍      | 約4倍      | 約4倍      | 約4倍      | 約4倍      | 約4倍      | 約4倍      | 約4倍       |
| 流動層内温度 (°C)                                                | 88       | 88       | 88       | 93       | 92       | 100      | 118      | 124      | 108      | 195       |
| 流動層内水蒸気分圧 ( $\times 1.333 \times 10^2$ Pa)                 | 42       | 42       | 42       | 46       | 44       | 46       | 50       | 44       | 70       | 46        |
| 流動層内温度における塩化カルシウム2水和物の蒸気圧 ( $\times 1.333 \times 10^2$ Pa) | 38       | 38       | 38       | 44       | 43       | 56       | 98       | 135      | 71       | 760以上     |
| 製品塩化カルシウム2水和物の濃度 (wt%)                                     | 72.5     | 72.5     | 72.5     | 73.3     | 75       | 78.5     | 88.6     | 90       | 91.5     | 96.1      |
| 粒子形状                                                       | 金平糖状     | 丸粒状      | 丸粒状      | 丸粒状      | 丸粒状      | 金平糖状     | 金平糖状     | 金平糖状     | 金平糖状     | 金平糖状      |

### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の塩化カルシウム水和物の造粒方法によれば、流動層を用いて塩化カルシウム水和物を造粒するため、希薄な塩化カルシウム水溶液により比較的低温でも造粒物の生成が可能であり、そして流動用ガスの水分量を調節したり、噴霧される塩化カルシウム水溶液の濃度を調整したりすることによって流動層内の水蒸気分圧を調整することにより、流動層内の塩化カルシウム水和物の蒸気圧を流動層内の温度に応じて所定の水分子数の塩化カルシウム水和物の蒸気圧に設定して、この水分子数の塩化カルシウム水和物を確実に造粒することが可能となる。また、少なくとも上記流動層内における温度および該流動層からの排気湿度を測定することによって上記流動層内の水蒸気分圧を制御することにより、流動層内の水蒸気分圧を正確に調整して一層確実な塩化カルシウム水和物の生成を図ることができる。

一方、かかる流動層を用いた造粒方法においては、流動層の静止層高さに対する塩化カルシウム水溶液の噴霧高さを300mm以上に設定して金平糖形状の粒子を生成したり、上記噴霧高さを300mm未満に設定して丸粒状の粒子を生成したりするなど、この噴霧高さを調整することによって所定の形状の粒子を含んだ造粒物を生成することが可能となり、製品塩化カルシウム水和物の用途に応じて適当な形状の造粒物を提供することができる。また、流動層内における水蒸気分圧を塩化カルシウムの蒸気圧に対して調整することによっても、所定の形状の粒子を含んだ造粒物を生成することができる。さらに、こうして流動層において生成された塩化カルシウム水和物の造粒物を粗粒子と中粒子と細粒子とに分別し、粗粒子を粉碎して少なくとも細粒子とともに望ましくは1.5～10の循環比で流動層に循環させることにより、製品歩留まりを確保しながらも種粒子の循環供給を図って効率的な造粒を促すことができる。さらにまた、この場合には、傾斜した少なくとも2段の振動篩によって粒子を分別するのがより効率的である。

また、本発明の塩化カルシウム水和物の造粒装置によれば、流動層に備えられた温度センサや湿度センサによる測定結果に基づく制御によって、また、これに加えて水分調整装置に備えられた流量センサ、温度センサ、および湿度センサによる測定結果や、濃度調整装置に備えられた濃度センサおよび流量センサによる

測定結果に基づく制御によって、上記流動層内の水蒸気分圧を調整することにより、流動層内の塩化カルシウムの蒸気圧をより正確に所定の蒸気圧に設定して、確実に所望の水分子数の塩化カルシウム水和物を造粒することができるとともに、当該造粒装置の運転の自動化を促すことが可能となる。

さらに、この造粒装置においては、塩化カルシウム水溶液のタンクから流動層への供給管にタンクに戻る返送管を接続可能としたり、あるいはこのタンクを、流動層の排気処理するスクラバーに接続可能としたりすれば、流動層における造粒を一旦停止したり、あるいは造粒作業自体が終了した際などに、供給管やタンクにおいて塩化カルシウム水溶液が滞留して固結を生じたりするのを防ぐことができ、次に造粒を再開する際に固結による詰まりを取り除いたりする必要がなくなって、効率的かつ経済的な造粒作業を図ることができる。また、流動層において生成された塩化カルシウム水和物の造粒物の少なくとも一部を、選択的にシードホッパーに供給可能とすれば、上述のように造粒作業終了後に作業を再開するときにも改めて系外から塩化カルシウム水和物の種粒子を準備したりする必要がなく、効率的である。さらに、生成された塩化カルシウム水和物の造粒物を分別した粗粒子の少なくとも一部を選択的に排出可能とすれば、このような粗粒子が製品として要求される場合でもこれに容易に対応することができる。

さらにまた、流動層にスクラバーを接続した場合においては、この排気を洗浄した洗浄水を、該スクラバーに循環可能とするとともに、その少なくとも一部を上記流動層側に供給可能とすることにより、造粒作業中のタンクにおける濃度調整などを容易にすることができるとともに、例えば造粒作業再開前に塩化カルシウム水溶液を濃縮する場合でも、このようなタンクではなく、スクラバーにおいて塩化カルシウム水溶液を濃縮して、流動層側、すなわちタンクや、あるいは直接的に流動層に供給することができ、濃縮時間の短縮を図って効率的な造粒作業を促すことが可能となる。また、このスクラバーをスプレー式とすれば、該スクラバーの排気ブロアの動力を小さくすることができて、より効率的かつ経済的である。

## 請求の範囲

1. 流動層において種粒子を流動させつつ塩化カルシウム水溶液を噴霧して造粒物を生成する塩化カルシウム水和物の造粒方法であって、上記流動層内の水蒸気分圧を調整することにより、流動層内の塩化カルシウムの蒸気圧を該流動層内の温度に対する所定の水分子数の塩化カルシウム水和物の蒸気圧に設定することを特徴とする塩化カルシウム水和物の造粒方法。
2. 上記流動層に供給される流動用ガスの水分量を調整することにより、上記流動層内の水蒸気分圧を調整することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒方法。
3. 上記流動層に供給される上記塩化カルシウム水溶液の濃度を調整することにより、上記流動層内の水蒸気分圧を調整することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒方法。
4. 少なくとも上記流動層内における温度および該流動層からの排気湿度を測定することにより、上記流動層内の水蒸気分圧を制御することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒方法。
5. 上記塩化カルシウム水溶液を噴霧する噴霧高さを調整することにより、所定の形状の粒子を含んだ造粒物を生成することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒方法。
6. 上記流動層の静止層高さに対する上記噴霧高さを300mm以上に設定することにより、金平糖形状の粒子を含んだ造粒物を生成することを特徴とする請求の範囲第5項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒方法。
7. 上記流動層の静止層高さに対する上記噴霧高さを300mm未満に設定するこ

とにより、丸粒状の粒子を含んだ造粒物を生成することを特徴とする請求の範囲第5項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒方法。

8. 上記流動層内の水蒸気分圧を、該流動層内の塩化カルシウムの蒸気圧に対して調整することにより、所定の形状の粒子を含んだ造粒物を生成することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒方法。

9. 上記流動層において生成された塩化カルシウム水和物の造粒物を粗粒子と中粒子と細粒子とに分別し、上記粗粒子を粉碎して少なくとも上記細粒子とともに上記流動層に循環させることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒方法。

10. 上記流動層から排出される塩化カルシウム水和物の総重量と分別されて製品とされる上記中粒子の重量との比を1.5～10の範囲とすることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒方法。

11. 上記造粒物を、傾斜した少なくとも2段の振動篩によって分別することを特徴とする請求の範囲第9項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒方法。

12. 流動層において種粒子を流動させつつ塩化カルシウム水溶液を噴霧して造粒物を生成する塩化カルシウム水和物の造粒装置であって、上記流動層には、この流動層内における温度を測定する温度センサと該流動層からの排気湿度を測定する湿度センサとが備えられており、少なくともこれらの温度センサおよび湿度センサの測定結果に基づく制御によって上記流動層内の水蒸気分圧を調整することにより、流動層内の塩化カルシウムの蒸気圧を該流動層内の温度に対する所定の水分子数の塩化カルシウム水和物の蒸気圧に設定することを特徴とする塩化カルシウム水和物の造粒装置。

13. 上記流動層には、該流動層に供給される流動用ガスの水分量を調整する水

分調整装置が備えられるとともに、この水分調整装置には、上記流動用ガスに付与される水分量を測定する流量センサと、水分調整された流動用ガスの温度および湿度を測定する温度センサおよび湿度センサとが備えられており、少なくともこれら流量センサ、温度センサ、および湿度センサの測定結果と流動層に備えられた上記温度センサおよび湿度センサの測定結果とに基づく制御によって上記流動用ガスの水分量を調整することにより、上記流動層内の水蒸気分圧を調整することを特徴とする請求の範囲第12項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒装置。

14. 上記流動層には、該流動層に供給される上記塩化カルシウム水溶液の濃度を調整する濃度調整装置が備えられるとともに、この濃度調整装置には、濃度調整された塩化カルシウム水溶液の濃度および流量を測定する濃度センサおよび流量センサが備えられており、少なくともこれらの濃度センサおよび流量センサの測定結果と流動層に備えられた上記温度センサおよび湿度センサの測定結果とに基づく制御によって上記塩化カルシウム水溶液の濃度を調整することにより、上記流動層内の水蒸気分圧を調整することを特徴とする請求の範囲第12項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒装置。

15. 上記塩化カルシウム水溶液はタンクから供給管を介して上記流動層に供給されて噴霧されるとともに、この供給管には、該供給管内の塩化カルシウム水溶液を上記タンクに返送する返送管が接続可能とされていることを特徴とする請求の範囲第12項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒装置。

16. 上記塩化カルシウム水溶液はタンクから上記流動層に供給されて噴霧されるとともに、このタンクは、上記流動層から排出される排気を洗浄水によって洗浄するスクラバーに接続可能とされていて、該タンク内の塩化カルシウム水溶液が上記スクラバーに供給されて保持可能とされていることを特徴とする請求の範囲第12項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒装置。

17. 上記流動層には、該流動層に上記種粒子を供給するシードホッパーが接続

されるとともに、この流動層において生成された塩化カルシウム水和物の造粒物の少なくとも一部が、選択的に上記シードホッパーに供給可能とされていることを特徴とする請求の範囲第 1 2 項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒装置。

18. 上記流動層には、該流動層において生成された塩化カルシウム水和物の造粒物を粗粒子と中粒子と細粒子とに分別する振動篩装置が接続されており、このうち上記粗粒子の少なくとも一部が選択的に製品造粒物として排出可能とされていることを特徴とする請求の範囲第 1 2 項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒装置。

19. 上記流動層には、該流動層から排出される排気を洗浄水によって洗浄するスクラバーが接続されており、この排気を洗浄した洗浄水は、該スクラバーに循環可能とされるとともに、その少なくとも一部が上記流動層側に供給可能とされていることを特徴とする請求の範囲第 1 2 項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒装置。

20. 上記流動層には、該流動層から排出される排気を洗浄水によって洗浄するスクラバーが接続されており、このスクラバーが、上記排気を洗浄塔に導入して該洗浄塔内に噴霧される上記洗浄水により洗浄するスプレー式のスクラバーであることを特徴とする請求の範囲第 1 2 項に記載の塩化カルシウム水和物の造粒装置。

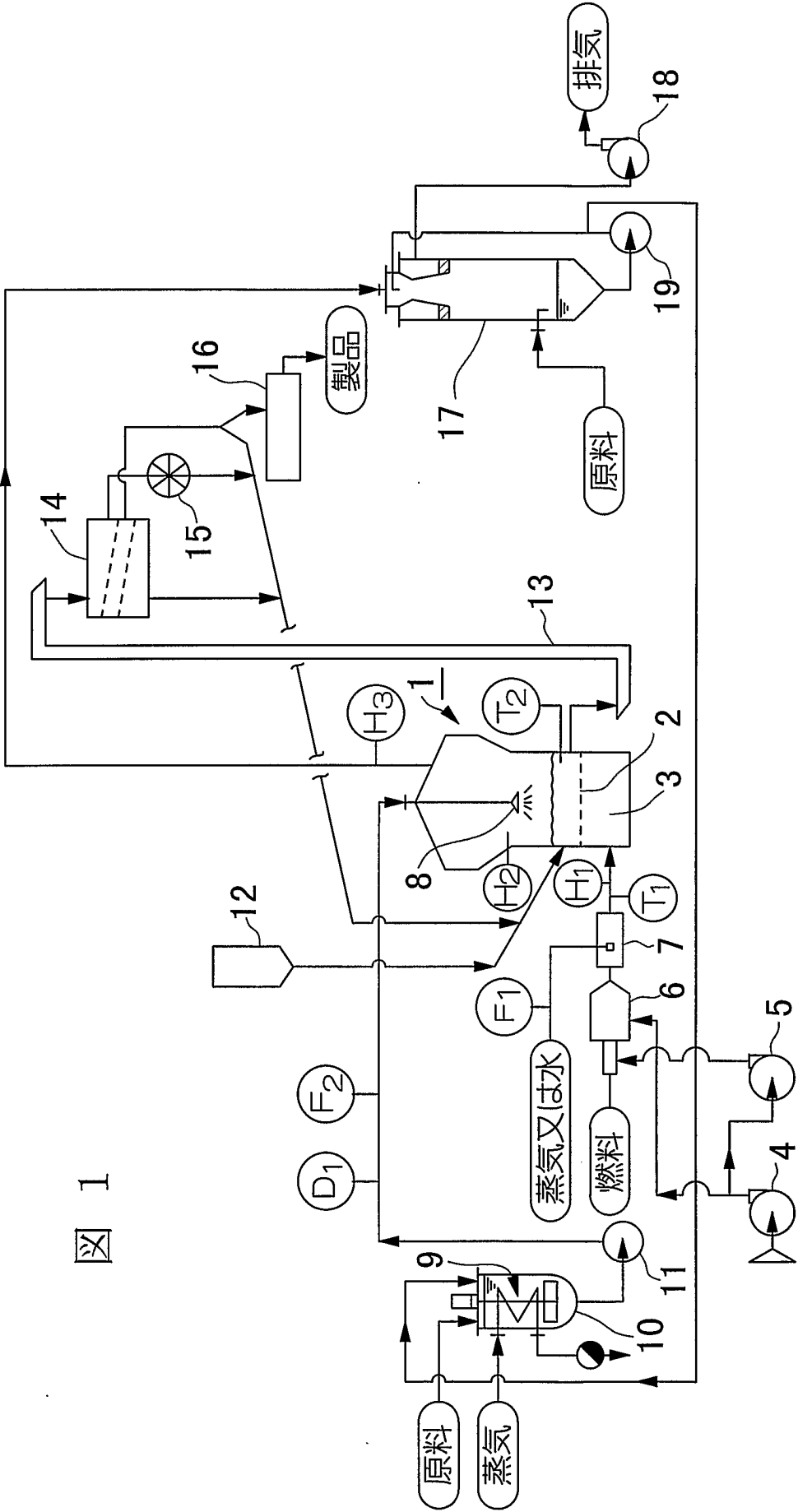
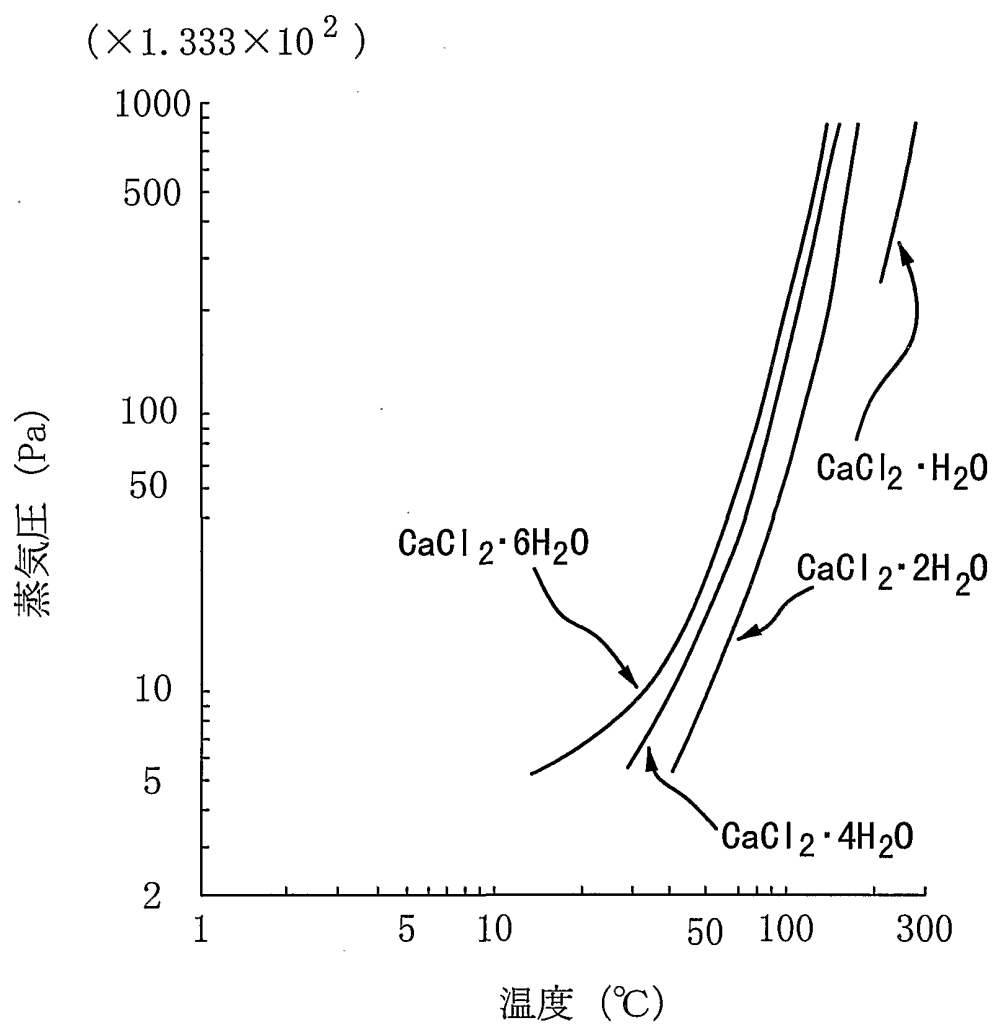


図 1

図 2



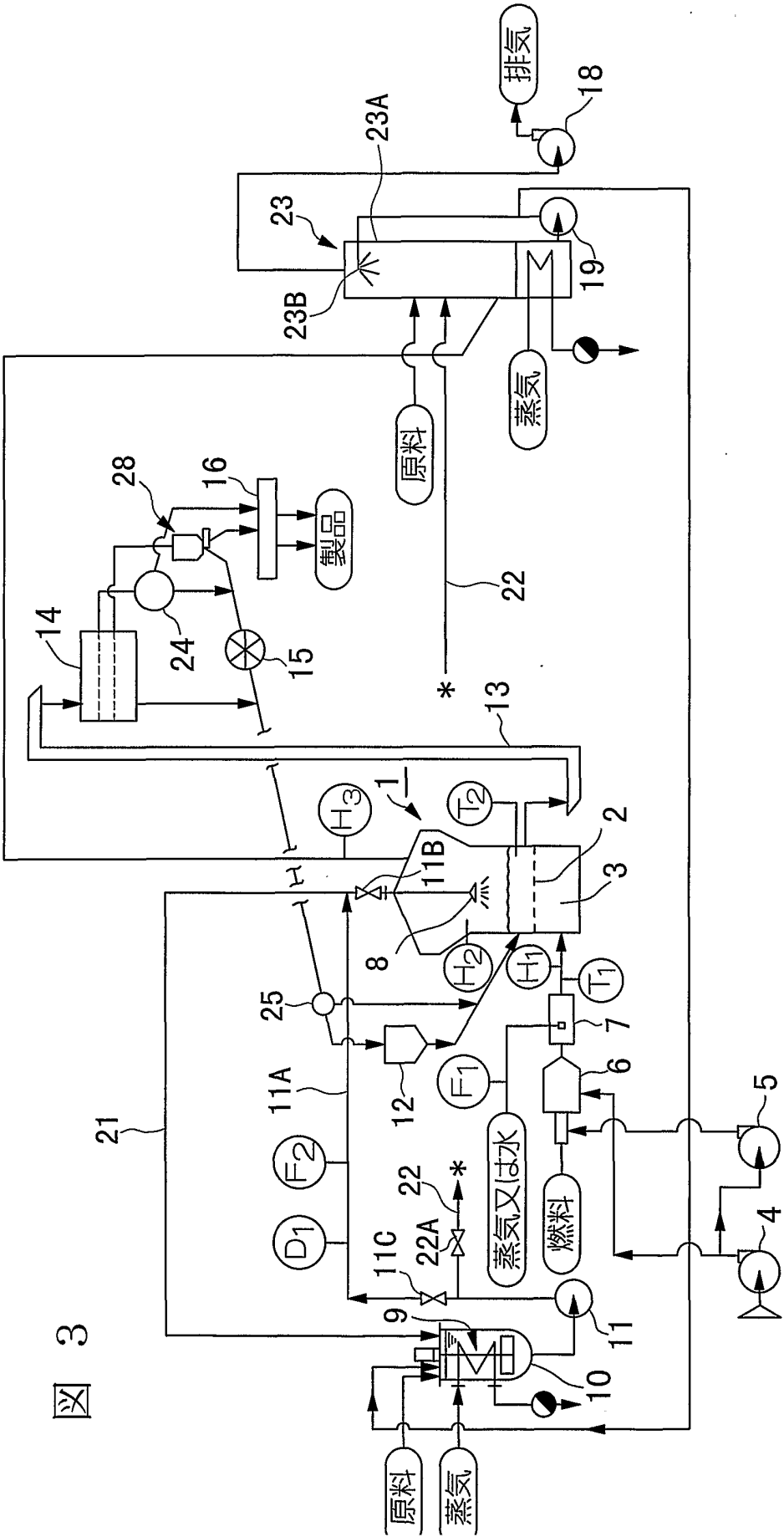
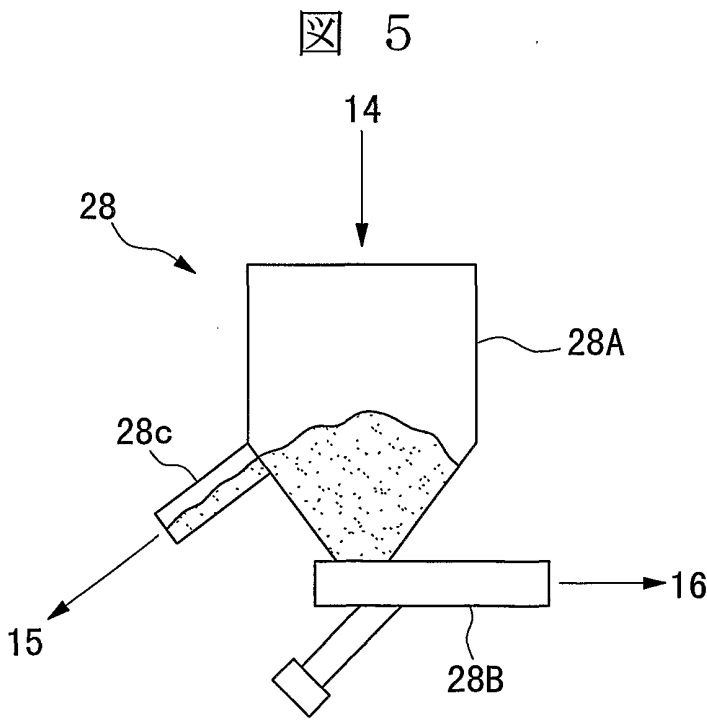
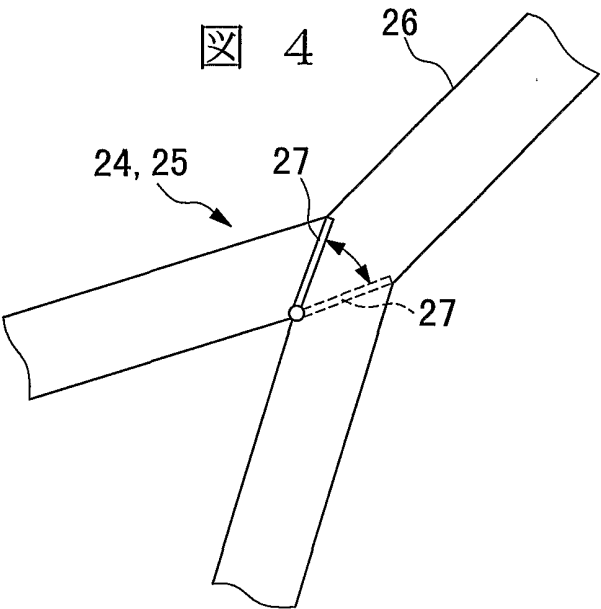


図 3

4/4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01F11/24, B01J2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01F11/24, B01J2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| EX        | JP 2000-203833 A (Kaisei Kogyo Kabushiki Kaisha et al.),<br>25 July, 2000 (25.07.00),<br>Full text (Family: none) | 1-20                  |
| A         | DD 232905 A1 (VEB Kombinat KALI),<br>12 February, 1986 (12.02.86) (Family: none)                                  | 1-20                  |
| A         | DD 223428 A1 (VEB Kombinat KALI),<br>12 June, 1985 (12.06.85) (Family: none)                                      | 1-20                  |
| A         | DD 223427 A1 (VEB Kombinat KALI),<br>12 June, 1985 (12.06.85) (Family: none)                                      | 1-20                  |
| A         | DD 200423 A1 (Scherzberg, Heinz et al.),<br>04 May, 1983 (04.05.83) (Family: none)                                | 1-20                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 September, 2000 (22.09.00)

Date of mailing of the international search report  
03 October, 2000 (03.10.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                   |                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                   |                  |
| Int.Cl. <sup>7</sup> C01F11/24, B01J2/16                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                   |                  |
| B. 調査を行った分野                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                   |                  |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                   |                  |
| Int.Cl. <sup>7</sup> C01F11/24, B01J2/16                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                   |                  |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                   |                  |
| 日本国実用新案公報 1926-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2000年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2000年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2000年                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                   |                  |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                   |                  |
| WPI/L                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                   |                  |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                   |                  |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                 | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| EX                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP, 2000-203833, A, (開成工業株式会社外) 25. 7月. 2000 (25. 07. 00),<br>全文参照 (ファミリーなし)      | 1-20             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | DD, 232905, A1, (VEB Kombinat KALI) 12. 2月. 1986 (12. 02. 86) (ファミリー<br>なし)       | 1-20             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | DD, 223428, A1, (VEB Kombinat KALI) 12. 6月. 1985 (12. 06. 85) (ファミリー<br>なし)       | 1-20             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | DD, 223427, A1, (VEB Kombinat KALI) 12. 6月. 1985 (12. 06. 85) (ファミリー<br>なし)       | 1-20             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | DD, 200423, A1, (Scherzberg, Heinz et al.) 04. 5月. 1983 (04. 05. 83)<br>(ファミリーなし) | 1-20             |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                   |                  |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |                                                                                   |                  |
| 国際調査を完了した日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 22. 09. 00                                                                        | 国際調査報告の発送日       |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                   | 03.10.00         |
| 国際調査機関の名称及びあて先                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 特許庁審査官 (権限のある職員)                                                                  | 4G 9439          |
| 日本国特許庁 (ISA/JP)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 安齋美佐子                                                                             |                  |
| 郵便番号100-8915                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                   |                  |
| 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 電話番号 03-3581-1101                                                                 | 内線 3416          |