

## 濕式球形造粒法の 造粒機構 - 造粒物の 粒度分布에 미치는 實驗因子의 影響 -

崔堉植

釜山大学校 藥學大學 製藥學科  
(1985년 4월 21일 접수, 1985년 6월 3일 채택)

## Spherical Agglomeration Mechanism by Wet Processing Technique

- Effect of experimental factors on the size of  
agglomerates and its distribution -

Woo-Sik Choi

*Department of pharmaceutical manufacturing, College of  
Pharmacy, Pusan National University*

(Received 21 April 1985; accepted 3 June 1985)

### 要 約

터어빈型 攪拌器를 設置한 円筒形 造粒器를 使用, 微粉末-有機溶媒의 分散系에 微粉末을 選別  
的으로 적시는 液体架橋劑를 添加, 攪拌造粒하는 濕式球形 造粒實驗을 實施하여 그 造粒機構를  
檢討하였다.

生成造粒物の 粒度分布는 Rosin-Rammler의 分布則에 따르고 數 mm의 微細한 球形造粒物の  
生成은 液体架橋劑의 造粒物內 空隙體積 飽和度가  $70 \pm 20\%$ 일 때였다.

生成造粒物の 重量平均徑은 正味比에너지 總投入量에 比例하여 成長하였으며, 架橋液劑 添加量,  
攪拌速度, 攪拌時間등의 變化에 의해 調節될 수 있었다.

粒子間의 凝集力과 攪拌破壞力과의 平衡 關係에서 生成造粒物の 크기는 凝集力에 關連된 因子  
의 函數로써 表示할 수 있었다.

**Abstract** - The mechanism of spherical agglomeration in the wet system is examined with agitating the suspension of fine particles in organic liquid, with small added amount of a second bringing liquid, which preferrently wets the particles.

The spherical agglomerates can be produced in a cylindrical vessel equipped with the turbine type of rotating agitator, using mainly the calcium carbonate-chloroform-water system.

The spherical microagglomerates were formed when the bridging liquid was occupied between 51% and 90% of the void volume among the agglomerated products.

The particle size distribution of agglomerates was found to take the Rosin-Rammler's distribution function. It was also found that the size of agglomerates was increased with the increase of total specific net input energy

during agglomeration process and it could be controlled by experimental factors such as added amount of bridging liquid, agitation speed, and agitation time.

Furthermore, the size of agglomerates was expressed with the function of cohesive factors involved in the wet system based on the equilibrium state of cohesive force and destructive force.

## 1. 緒 論

液体懸濁物中の粒子를 系外에 끄집어내기 전에 液体中에서 造粒하여 pellet化하는 소위 液中濕式造粒法이 最近 汙過抵抗의 減少와 汙過速度의 增大에 의한 slurry處理[1], 脫灰에 의한 低質炭의 高品質化[2] 및 医薬品の 溶出速度調節을 위한 micro capsule製劑[3~5] 등의 分野에서 注目을 받고 있다.

濕式球形造粒法이 Puddington[6]에 의해 알려진 이후 凝集粒子的 生成, 成長 및 壓縮密着을 同時に 實行함으로써, 生成造粒物의 球形化, 壓縮化를 포함은 물론, 凝集粒子和 液体架橋劑의 界面特性의 調和에 의한 選択性이 他 造粒法에 대한 重要特徵으로 들 수 있다.

Capes와 Saterland[7]는 微細 모래粒子和 懸濁液中에서 凝集造粒하는 實驗에서 液体架橋劑의 添加量에 대해 檢討하였으며, Takenaka와 Kawashima[8]는 分散媒中の 液体架橋劑와 粒子間의 接觸角 및 界面張力등을 測定하여 造粒特性을 檢討하였다. 粉体粒子和 分散媒間의 界面에 대한 不明한 點[9]이 많아 아직 理論的인 解析에 이르지 못하

Table 1. Physical properties of powders and solvents[10].

Material	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosity (cP)	Surface tension (mN/m)
CaCO <sub>3</sub>	2.68*	—	—
Lactose	1.56*	—	—
CHCl <sub>3</sub>	1.49	0.563	27.1
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.88	0.647	28.2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	1.01	0.756	32.6
CCl <sub>4</sub>	1.59	0.969	26.8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	0.865	0.586	28.5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.785	1.19	22.3

\* Measured by pycnometer method

\*\*Values at 20 °C

Table 2. Experimental factors and ranges.

Factor	Range
Bridging liquid	0-2.5 ml-B. L./g-powder
Agitation speed	500-900 rpm
Agitation time	0-120 min
Surface active agents	0-1.25 g
Pulp density	0-30 wt%

고 있다.

著者は 濕式球形造粒法에 관한 一連의 實驗을 통하여 液体架橋劑의 添加量, 攪拌速度 및 攪拌時間 등의 實驗因子가 生成造粒物의 粒子徑 및 그 分布에 미치는 影響을 實驗的으로 檢討하여 濕式球形造粒機構에 대한 有益한 知見을 얻었기에 報告하고자 한다.

## 2. 實 驗

Table 1에 본 實驗에 使用한 材料와 그 物性値를 보인다. 主로 使用한 分散系는 CaCO<sub>3</sub>-CHCl<sub>3</sub>-Water系이었다. 다른 有機溶媒는 密度 및 界面張力의 影響을 調査할 目的으로 選択했다. Table 2는 主要 實驗因子와 그 變化範圍의 一覽表이다.

Fig. 1은 濕式球形造粒實驗을 위한 實驗裝置의 概略圖이다. ①은 速度可度토포크 모터, ②와 ③은 回轉數를 檢出하는 光學的 probe, ④는 攪拌에 所要하는 토포크를 測定하는 모모크메터, ⑤와 ⑦은 造粒器의 뚜껑과 本体部分, ⑥은 固定用 클립, ⑧은 直径 36 mm의 円板에 12×12 mm 正方形을 十字로 附着한 터어빈型 攪拌器, ⑨는 恒温槽이며 ⑩은 支持프레임이다. 특히 뚜껑을 한 것은 回轉時 造粒器內에 生成되는 氣泡同伴渦의 發生防止 및 溶媒의 揮散을 줄이기 위함이다.

所定量의 試料粉末과 分散媒를 造粒器에 넣고 10餘分 予備攪拌하여 試料粉末을 分散媒中에 充分히 分散시킨 뒤, 一定量의 液体架橋劑(B. L.)를 添加,

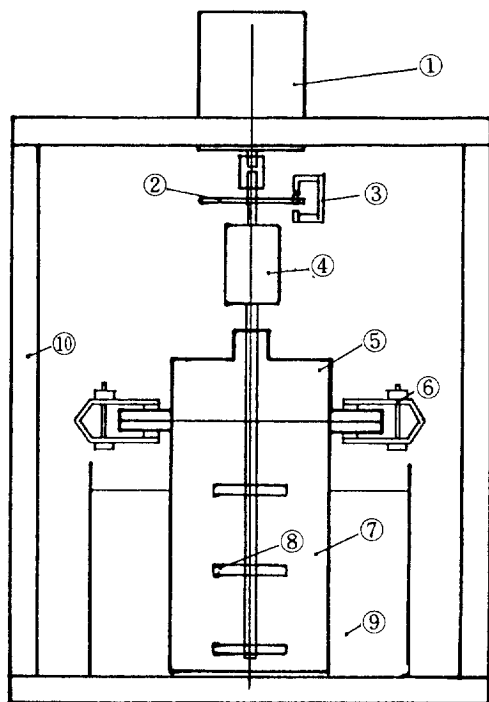


Fig. 1. Experimental apparatus for the wet spherical agglomeration.

1. Variable speed motor 2. Perforated disc
3. LED & photodiode 4. Torque meter
5. Vessel cover 6. Clipper
7. Flat bottom vessel 8. Stirrer
9. Water bath thermostatted 10. Frame

攪拌·造粒시켰다. 所定時間 經過後 生成造粒物を分離, 80℃ 前後의 온도에서 1日以上 乾燥하여流動성이 좋은 球形의 造粒物を 얻었다. 生成造粒物の 粒子徑 分布 및 空隙率을 標準試驗法 [11~13]에 따라 測定했다. 試料粉末 炭酸칼슘 및 락토즈의 重量平均徑은 Coulter Counter로 각각 9.8  $\mu\text{m}$ , 20.0  $\mu\text{m}$ 로 測定되었다. 2 가지 試料粉末 모두 親水性 [14]이므로 選択의으로 粒子만을 적시는 液体架橋劑로서는 蒸溜水를 使用하였다. 試料粉末 및 生成造粒物の 空隙率은 탭핑法 및 細粒用  $\sqrt{2}$ 시리즈의 標準篩 上의 重量과 個數로부터 겉보기密度를 測定하여 구하였다. 특히 篩分된 造粒物中 크기과 形狀이 현저히 다른 것은 測定하기 전에 除外시켰다.

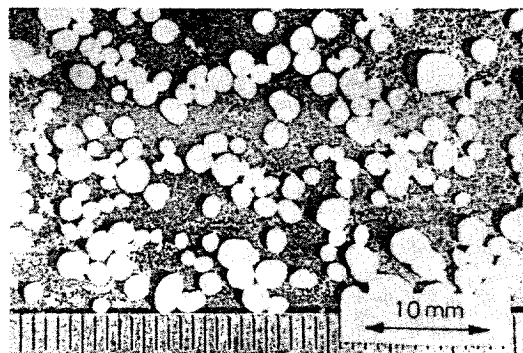


Fig. 2. Photograph of spherical agglomerates.

Experimental conditions:

System;  $\text{CaCO}_3$ , 50g,  $\text{CHCl}_3$ , 600ml,  
Bridging liquid; 9.0ml,  
Agitation speed; 700rpm,  
Agitation time; 32 min.

### 3. 實驗結果 및 考察

Fig. 2 는 生成造粒物の 光学顯微鏡 写真이며 그 크기를 알 수 있도록 scale 를 並記해 두었다. 實驗條件은 Fig. 3 의 (A)의 造粒時間 32分의 경우로서 球形形狀의 造粒物임을 알 수 있다.

Fig. 3 은  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CHCl}_3$ 系에 있어서 試料粉末의 單位質量當 液体架橋劑의 添加量  $r$ 에 따른 造粒物의 粒度分布를 Rosin-Rammler 線圖上에 나타낸 것

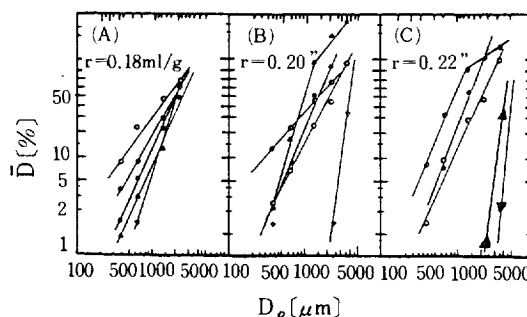


Fig. 3. Particle size distribution of agglomerates plotted on the RRS distribution at various agitation times.

○ 4 min., ● 8 min., ● 16 min.,  
△ 32 min., ▽ 64 min.  
System:  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CHCl}_3$ -water,  
Rotation speed: 700 rpm

**Table 3.**  $\chi^2$ -test of the goodness-of-fit for the Rosin-Rammler distribution of agglomerates produced by various experimental conditions.

Experimental conditions		Parameters		Comparison value of $\chi^2_c$ with that of $\chi^2$
B. L. (ml)	t (min)	n (-)	$D_{pe}$ ( $\mu$ m)	
9	4	1.45	1830	$\chi^2_c = 3.12 < \chi^2_{(3, 0.10)} = 6.25$
9	8	1.84	2210	$\chi^2_c = 0.47 < \chi^2_{(3, 0.10)} = 6.25$
9	16	2.20	2360	$\chi^2_c = 7.01 < \chi^2_{(3, 0.05)} = 7.81$
9	32	2.52	2410	$\chi^2_c = 1.38 < \chi^2_{(3, 0.10)} = 6.25$
9	64	3.35	2230	$\chi^2_c = 3.38 < \chi^2_{(3, 0.10)} = 6.25$
10	4	2.03	2370	$\chi^2_c = 3.21 < \chi^2_{(3, 0.10)} = 6.25$
10	8	1.23	1870	$\chi^2_c = 3.37 < \chi^2_{(3, 0.10)} = 6.25$
10	16	2.45	1700	$\chi^2_c = 2.59 < \chi^2_{(3, 0.10)} = 6.25$
11	4	2.21	2400	$\chi^2_c = 7.48 < \chi^2_{(3, 0.05)} = 7.81$
11	8	2.58	1640	$\chi^2_c = 1.86 < \chi^2_{(2, 0.10)} = 4.61$

이다. R-R 분포에 대한  $\chi^2$ 適合度 檢定 [15]의 결과를 Table 3에 整理해 보인다. 有意水準 10% 및 5%로 다음과 같은 式으로 表示되는 Rosin-Rammler 분포에 따름을 알 수 있으며, 2개의 直線으로 나타내지는 粒度分布 및 高液体架橋劑의 長期 造粒 時間에 대한 粒度分布의  $\chi^2$ 適合度 檢定은 篩分實驗 데이터의 不足으로 不可能하였으나, 粒子徑 範圍를 좀더 좁게 취해 檢定함으로써 R-R 분포에 따름을 確認할 수 있으리라 생각된다.

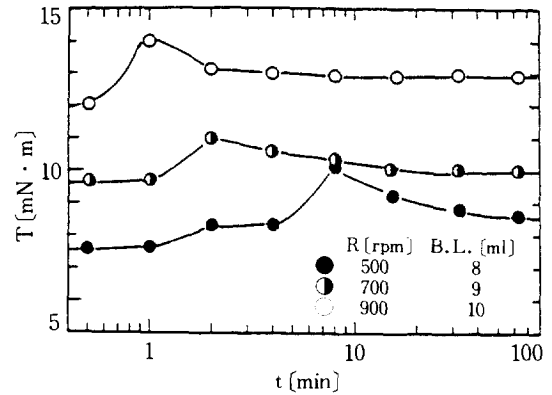
積算殘留率 R은

$$R(D_p) = 100 \exp\left[-\left(\frac{D_p}{D_{pe}}\right)^n\right] \quad (1)$$

로 된다. 여기서  $D_{pe}$ 는 分布의 特性數, n은 均一性 指數이다.

r이 작은 0.18 ml/g의 경우, 攪拌時間의 增加와 同一 順序로 粒度分布도 配列되어 있으나, r이 큰 0.20, 0.22 ml/g의 경우에는 粒度分布가 2개의 直線으로 나타내어지는 攪拌時間을 前後하여 初期에는 逆順, 後期에는 同順으로 配列됨을 알 수 있어 初期와 後期の 造粒過程에 差가 있음을 시사해 주며, 仔細한 考察은 Fig. 8과 9에서 行해질 것이다.

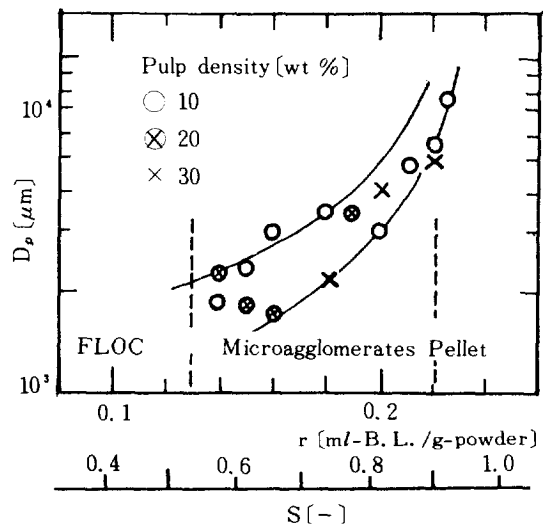
Fig. 4는 攪拌時間에 따른 回轉토크의 變化를



**Fig. 4.** Typical example of the torque variation with agitation time.

$\text{CHCl}_3$ ; 600 ml,  $\text{CaCO}_3$ ; 50 g

보인 典型의 一例이다. 토크曲線의 變化 모양은 造粒物의 生成 및 成長過程을 잘 나타내 주고 있다. 液体架橋劑를 添加하여 凝集이 形成됨에 따라 토크値는 增加, 最大値를 보이다가, 球形粒子로 成長함에 따라 점점 減少, 一定水準을 維持하게 된다. 또 最大 토크値의 到達 攪拌時間은 攪拌速度가 클수록, 液体架橋劑의 添加量이 많을수록 短縮됨을 알 수 있다. 이는 液体架橋劑의 添加에 의해 試料



**Fig. 5.** Relationship between the added amount of bridging liquid or the saturation and the weight mean diameter of agglomerates at various pulp densities.

粉末間の弱な凝集体(loosely flocculated)가 形成, 衝突에 의해 그 크기가 커짐에 따라 겔보기 펄프濃도가 增大하고, 펄프濃도의 增大는 겔보기 粘度를 增加시키므로 토오크値는 回轉에 의한 慣性力과 弱な凝集体内の 結合力이 平衡에 이를 때까지 增加하여 最大值를 보이게 된다. 한편 器壁 또는 凝集体間の 빈번한 衝突에 의해 造粒物은 더욱 치밀해져 弱な凝集体에서 強な凝集体(tightly agglomerated)로 移行함에 따라 겔보기 펄프濃도가 減少하고, 이는 겔보기 粘度를 低下시켜 토오크 値는 一定 水準에 이르기까지 減少하게 되는 것으로 생각되어진다.

Fig. 5는 粉末單位質量當의 液体架橋劑 添加量  $r$  또는 造粒物 空隙內를 占有하는 液体架橋劑의 飽和度  $S$ 와 造粒物의 重量平均徑과의 關係를 나타낸 것이다.

本 實驗에서 調査한 系에 있어서 數 mm의 micro-agglomerate를 有效하게 生成시키는 液体架橋劑의 添加量은  $r$ 值로서 0.13~0.22 ml/g이었으며,  $S$ 值로 나타내면 51~90%로서, 이는 造粒物中 液体 含量 水準이 Funicular狀態 및 capillary狀態에 해당한다 [16]. 乾式轉動造粒法 [17]의 液滴 噴霧量의 最適  $S$ 值 역시 위의 값과 비슷한 範圍이다.

Fig. 6은 造粒物 粒徑의 頻度分布에 미치는 界面活性劑 Tween 80의 添加量의 影響을 보인 것이다. Tween 80의 添加量이 0.05 g인 경우는 非添加時와 分布形態가 거의 비슷하나, 0.25g, 1.25 g씩 添加

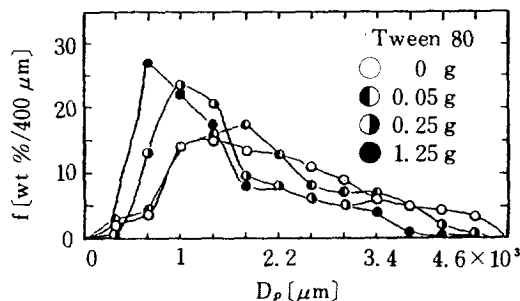


Fig. 6. Effect of the added amount of surface active agents on the frequency distribution of agglomerates size.

System :  $\text{CHCl}_3$ ; 600 ml, Lactose; 40 g, B. L.; 9.5 ml, Rotating speed; 700 rpm, Agitation time; 64 min.

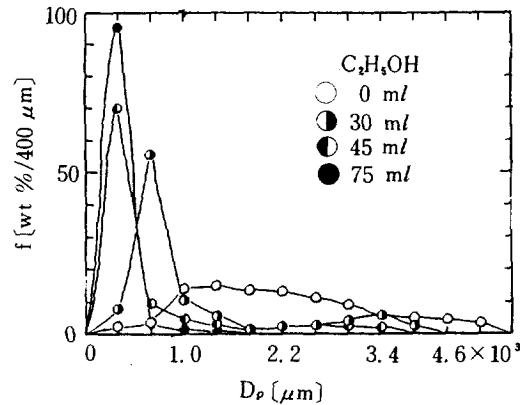


Fig. 7. Effect of the added amount of ethanol on the frequency distribution of agglomerates size.

System :  $\text{CHCl}_3$ ; 600 ml, Lactose; 40 g, B. L.; 9.5 ml, Rotating speed; 700 rpm, Agitation time; 64 min.

量을 增加시킨 즉 分布의 最頻粒子徑이 左側으로 移動하였다.

Fig. 7은 Fig. 6과 마찬가지로 Ethanol 添加量의 影響을 보인 것이다. Ethanol의 添加量이 많아질 수록 分布의 最頻粒子徑은 左側으로 移動하였으며, 30 ml를 超過 添加하였을 때는 大部分이 未造粒의 floc狀態로서 數 mm의 造粒物은 거의 얻을 수 없었다.

따라서 系에 界面活性劑 또는 第3의 溶媒의 添加에 의해 液体架橋劑와 粉末의 界面間的 凝集力을 調節함으로써 生成造粒物의 크기를 調節할 수 있을 을 시사해 준다.

Fig. 8은 正味比에너지 總投入量과 造粒物 重量 平均徑과의 關係를 보인 것이다. 여기서 正味比에너지 總投入量  $E$ 는 攪拌內容物의 單位質量當 投入 에너지의 總量으로써 다음 식에서 算出하였다.

$$E = \frac{\omega \cdot \int_0^{\tau} T(t) dt}{F} \quad (2)$$

여기서  $\omega$ 는 攪拌器의 角速度,  $T$ 는 空轉 토오크値를 뺀 正味 回轉 토오크値,  $\tau$ 는 攪拌時間이며,  $F$ 는 分散媒 및 試料粉末의 質量的 合으로 表示되는 攪拌內容物의 質量이다. 式 (2)의 分子中 積分値는 Fig. 4에서 보인 바와 같은 토오크-時間 曲線의 攪

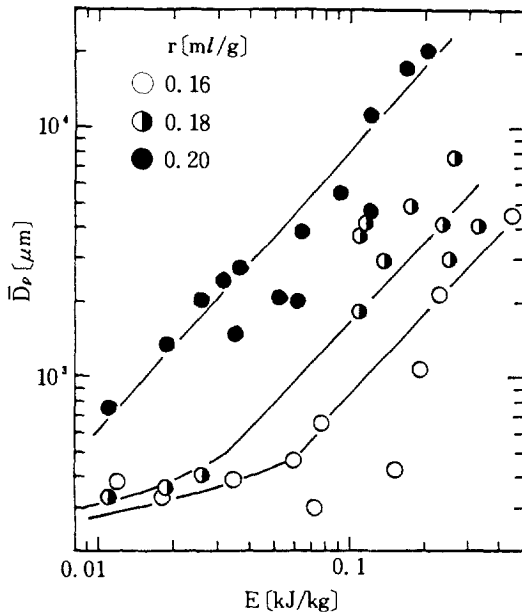


Fig. 8. Relationship between the total specific net input energy and the weight mean diameter of agglomerates.

拌時間 區間을 圖積分하여 구하였다. 그리고 圖中の 實線은 實驗데이터의 傾向線으로써 正味比에너지 總投入量이 增大할수록 生成造粒物의 粒子徑이 커진다. 그러나 本 實驗範圍內에서는 確認할 수 없었으나, 田中の 造粒機構에 관한 速度論의 考察[8]에서 提案한 바와 같이 繼續的인 에너지投入에 의해 造粒物크기는 어느 平衡 粒子徑에 漸近 하리라 予想된다.

液体架橋劑의 添加量이 적은 0.18 ml/g 이하에서는 比에너지의 投入 初期와 後期에 있어 造粒機構가 다른을 알 수 있다. 즉 初期에는 核生成 및 微粒子가 쌓이는 layering過程으로 造粒物의 表面은 매끈한 球形으로서 造粒速度는 比較的 완만한데 반해, 後期는 小粒同志 또는 大粒과 小粒의 合体에 의한 coalescence過程으로 造粒物의 表面은 울퉁불퉁한 不規則 形狀으로서 造粒速度는 前者보다 빠르다. 液体架橋劑의 量이 많거나 高 比에너지 投入量의 경우는 coalescence過程이 支配的이나, 같은 實驗條件下의 生成造粒物中에도 粒子徑이 큰 것은 coalescence過程에 작은 것은 layering過程에 의해 生成된 것임을 表面 및 斷面의 形狀의 觀察을 통

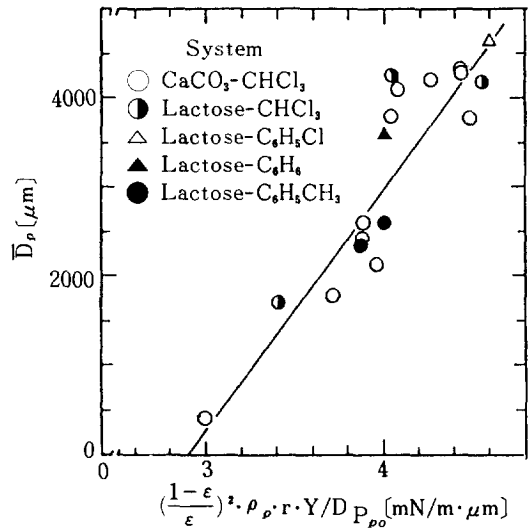


Fig. 9. Relationship between the function of cohesive factors and the weight mean diameter of agglomerates.

해 確認할 수 있었다.

Fig. 9는 Rumpf의 凝集機構에 관한 理論[18]을 参考하여 造粒物의 生成에 關與하는 實驗因子로 表示한 凝集力의 函數와 重量 平均徑과의 關係를 나타낸 것이다. 圖中の 直線은 最小自乘法으로 구한 回歸直線이며 兩者間の 相關係數은 0.86이었다. 直線式으로 表示하면 다음과 같다.

$$\bar{D}_p = K \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right)^2 \cdot \rho_p \cdot \frac{V_b}{W} \cdot \frac{\gamma}{d_{\rho o}} \quad (3)$$

여기서  $\epsilon$ 은 空隙率,  $\rho_p$ 는 粉末의 眞密度,  $V_b$ 는 液体架橋劑의 添加量,  $W$ 는 造粒粉末의 量,  $\gamma$ 는 液体架橋劑의 表面張力(mN/m) 및  $d_{\rho o}$ 는 試料粉末의 重量平均徑( $\mu\text{m}$ )이다. 式(3)에 대해 仔細하게 考察하고자 한다. 粉末과 液体架橋劑間의 凝集力과 生成造粒物의 衝突時 慣性에 依한 破壞力과의 相互平衡에 의해 造粒物의 크기가 決定된다고 생각된다.

Rumpf[18]의 球形粒子의 統計學的 充填構造의 考察에서, 非球形 粒子로 構成된 造粒物의 Funicular狀態 液体充填下에서의 引張強度  $\sigma_r$ 는 다음과 같이 表示됨을 提案하고 있다.

$$\sigma_r = k_1 \cdot S \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \cdot \frac{\gamma}{d_{\rho o}} \quad (4)$$

飽和度  $S$ 는 다음과 같이  $\epsilon$ 과 關連지어진다.

$$S = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{V_L}{W} \cdot \rho_p \quad (5)$$

式(4), (5)에서 式(6)이 얻어져, 凝集力  $F_c$ 는 式(7)과 같이 表示된다.

$$\sigma_T = k_1 \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 \cdot \rho_p \cdot \frac{V_L}{W} \cdot \frac{\gamma}{d_{po}} \quad (6)$$

$$F_c = k_1 \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 \cdot \rho_p \cdot \frac{V_L}{W} \cdot \frac{\gamma}{d_{po}} \cdot D_p^2 \quad (7)$$

한편 造粒物의 慣性에 의한 破壞力  $F_D$ 는 造粒物의 質量에 比例하게 되므로 式(8)과 같이 둘 수 있다.

$$F_D = k_2 D_p^3 \quad (8)$$

여기서 定數  $k_2$ 에는 衝突時의 狀態에 依存하는 項이 들어 있으나 考慮하지 않았음을 付記해 둔다.

式(7), (8)의 平衡關係에서 式(3)이 誘導된다.

따라서 粒子는 液体架橋劑에 의한 粒子間 凝集力과 攪拌에 의한 破壞力이 서로 平衡을 이룰 때까지 成長한다. 또 造粒物은 攪拌에 의해 粒子同志, 또는 器壁과의 衝突이 끊임없이 反復되므로 차츰 球形化하고 壓密化하게 된다. 이 壓密化는 構成粒子 間隙에 存在하는 液体架橋劑를 造粒物 表面에 滲출시키고 이로 인하여 다른 粒子間에 새로운 液体架橋를 形成하며 大粒과 小粒의 coalescence가 일어나 粒子는 成長한다.

式(3)는 靜的인 힘의 平衡만을 考慮하고 있으나, 實際는 動的 確率過程의 複雜한 現象으로서 確率過程의 速度論的인 解析이 要求되는 바이다.

#### 4. 結 論

이상과 같은 濕式球形造粒機構에 관한 一連의 實驗을 통해 다음과 같은 事實을 알았다.

1. 造粒生成物의 粒度分布는 Rosin-Rammler의 分布에 따랐다.

2. 液体架橋劑 添加量의 最適量으로서는 粉末 質量當 0.2 ± 0.04 ml이었으며, 飽和度로서는 0.7 ± 0.2이었다.

3. 界面活性劑 및 第三의 溶媒의 添加에 의해 生成造粒物의 크기의 調節이 可能하였다.

4. 攪拌에 의한 破壞力과 液橋에 의한 粒子間 凝集力과의 平衡에 의해 生成造粒物의 크기를 實驗因子的 函數로 表示할 수 있었다.

#### 謝 辭

研究費의 支援을 해준 韓國科學財團과 實驗을 도와준 本 大學 製藥學科 學生이었던 李 銀珠嬢, 趙 香美嬢 및 林 基淑嬢에게 깊은 感謝의 뜻을 表한다.

#### 使用記号

D	: 積算通過 퍼센트	[%]
$D_p$	: 粒子徑	[ $\mu\text{m}$ ]
$D_{pe}$	: 粒度特性數	[ $\mu\text{m}$ ]
$d_{po}$	: 粉末의 粒子徑	[ $\mu\text{m}$ ]
E	: 總正味比投入 에너지	[kJ/kg]
F	: 分散媒 및 試料粉末의 總質量	[kg]
$F_c$	: 凝集力	[N]
$F_D$	: 破壞力	[N]
k	: 式(3), (6), (7), (8) 中の 定數	
n	: 均一性 指數	
R	: 積算殘留率	[-]
r	: 液体架橋劑體積/粉末質量	[ml/g]
S	: 架橋液劑體積/造粒物內空隙體積	[-]
T	: 토오크	[mN·m]
t	: 攪拌時間	[min]
$V_L$	: 架橋液劑體積	[ml]
W	: 粉末投入量	[g]
$\gamma$	: 表面張力	[mN/m]
$\varepsilon$	: 空隙率	[-]
$\rho_p$	: 真密度	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\sigma_T$	: 引張強度	[N/m <sup>2</sup> ]
$\tau$	: 攪拌時間	[min]
$\omega$	: 角速度	[rad/s]

#### REFERENCES

1. Zuiderweg, F.J. and Lookeron Campagne, N. Van Chem. Eng., 223 (1968).
2. Capes, C.E., McIlhimey, A.C. and Sirianni, A.F. "The 2nd international Symposium on Agglomeration", Atlanta (1977).
3. Hamid, I.S. and Becker, C.H.: J. Pharm. Sci., 59, 511 (1970).
4. Luzzi, L.A. ibid., 59, 1367 (1970).

5. Takenaka, H., Kawashima, Y., Saito, M. and Ishibashi, R.: "The Proceeding of 3rd International Symposium on Microencapsulation", Tyoko, (1976).
6. Smith, H.M. and Puddington, I.E.: Can. J. Chem. Eng., **38**, 1911 (1960).
7. Capes, C.E. and Sutherland, I.P.: I & EC Process Design and Development, **6**, 146 (1967).
8. Kenny, J.T., et al. J. Colloid Interface Sci., **42**, 589 (1973).
9. Takenaka, H. and Kawashima, Y.: J. Soc. Powder Tech., Japan, **16**, 681 (1979).
10. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley-Interscience, Vol. 5 (1979).
11. 日本粉体工学研究会編, "粒度測定技術", 日刊工業新聞社, (1975).
12. 早川宗人郎編, "粉体物性測定法", 朝倉書店, (1973).
13. Reference manual from the Coulter Counter Model TA2 (1984).
14. Lerk, C.F., Boelstra, J.P. and Broersma, P.: J. Pharm. Sci., **66**, 1480 (1977).
15. Walpole, R.E. and Myers, R.H.: "Probability and Statistics for Engineers and Scientists", Macmillan Pub. (1978).
16. Capes, C.E.: "Handbook of Powder Technology, Particle Size Enlargement", West Yorkshire, (1980).
17. 日本粉体工学協会編, "造粒便覧", オーム社, (1975).
18. Rumpf, H.: Chem. Ing. Tech., **30**, 144 (1958).