論文

Work Index 相当数による石灰石の微粉碎性評価

神田 良照,* 小竹 直哉*

A Evaluation of Fine Grinding of Limestone by A Corresponding Work Index

by

Yoshiteru KANDA† and Naoya KOTAKE†

Comminution is the oldest mechanical unit operation for size reduction of solid materials and an important step in many processes where raw materials are converted into intermediate or final products. Limestone is self-sufficient mineral resource in Japan and has been using as a sample for grinding tests.

Recently, a demand for fine or ultra-fine particles is increasing in many kinds of industries.

The energy efficiency of comminution is very low and the energy required for comminution increases with a decrease in feed or produced particle size. Research and development to find energy-saving comminution processes have been performed. Then, it is necessary to estimate the comminution energy. Bond had proposed Work Index and it is an important factor in designing comminution processes and has been widely used. The measurement procedure of Work Index is closely defined by JIS. In a previous paper, the authors proposed a corresponding Work Index which is proportional to the Work Index. A corresponding Work Index could be estimated by the examination of the zero-order increasing rate constant of mass fraction less than a evaluating size using an arbitrary ball mill.

In this paper, ball mill, vibration mill and planetary mill grinding, compressive crushing of powder bed, and autogenous grinding with a stirred mill were carried out on limestone. The relationships between the corresponding Work Index and the evaluating size (sieving size) were studied.

As a result, the corresponding Work Index had the minimum value when the evaluating size was approximately the grain size of limestone in the five kinds of mills.

Key Words : Fine Grinding, Limestone, Grain Size, Work Index, Comminution Energy

平成10年10月12日受付

* 山形大学工学部物質工学科 〒992-8510 米沢市城南4-3-16

† Department of Materials Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16, Jonan, Yonezawa, 992-8510, Japan

1. はじめに

石灰石は、我が国で自給できる唯一の天然資源であり、セメント工場や鉄鋼業に代表されるように多くの工業で広く使われている¹⁾。著者らは、このような理由から、石灰石を代表的な試料のひとつとして選び、物性の測定ならびに粉碎実験を行ってきた^{2,3)}。そして、これまでの実験、研究結果についてはまとめて報告した⁴⁾。近年の科学技術、工業の発展とともに粉碎で扱われる固体原料の大きさはメートル級の塊からナノメートル級のごく微小粒子まで 10^9 オーダーの広がりをもつようになってきている。粉碎は、固体原料に機械的エネルギーを加え、破壊、微細化していくきわめて単純な単位操作であるが、扱われる粒子径範囲の広がり、特に最近の微粒子領域への広がりとともに多種多様な粉碎機の開発が行われてきている。また、日本国内で処理されている石灰石は年間約2億トンと云われており、粉碎プロセスに投入されるエネルギーも膨大になっているので、わずかな省エネルギーの粉碎機、プロセスの開発でも全体としては相当量のエネルギーが節約できることになる。これらのことを考え合わせるに、石灰石の物性と粉碎操作とのかかわりを実験、検討することは欠かすことのできない研究課題である。

このような観点から、本研究においては、代表的な微粉碎操作5種類を選び、石灰石の粉碎に要する仕事量について検討した。その結果を以下に報告する。

2. 石灰石の性質

我が国で産出する石灰石は方解石の結晶からなる単一鉱物の岩石で、不純物の少ない良質のものが多いと云われている。したがって、方解石の結晶サイズまで細分しなければ化学的、物理的にもきわめて均質、等方的と見て良い¹⁾。国内産石灰石と一部の外国産石灰石の力学的性質として、1) 密度、2) 圧縮強度、3) 引張強度、4) ヤング率、5) ボアソン比、6) 縦波の速度、7) ショア硬度、8) 結晶状況、9) 圧縮強度と引張強度の関係、10) 圧縮強度とヤング率の関係、11) 引張強度とショア硬度の関係、12) 応力-ひずみ線図、その他の物理的性質が成書¹⁾に紹介されているので参照されたい。

著者らがこれまで粉碎実験に用いてきた石灰石は主に日鉄鉱業(株)井倉鉱業所産である。測定した力学的物性値と粉碎に関係するであろう物性値を **Table 1**⁵⁻⁹⁾に、また簡単な化学分析値を **Table 2**¹⁰⁾に掲げた。

なお、これらの値はこれまでに用いてきた石灰石についてその都度測定してきた値をまとめたものであり、特に本実験に用いた石灰石について測定した物性値ではない。

実験用試料の調整は、井倉鉱業所より入手した数cmの大きさの石灰石を人手とジョークラッシャーで粗砕後、JIS試験用ふるいを用いておおよそ手ふるいを行い、各粉碎操作作用に所定の粒子径範囲に整粒した。そしてロータップシユーカーを用いて再度ふるい分け、実験用試料とした。攪拌ミル用の粒子径20.0~13.0mmの大きい試料については粒子表面に付着してい

Table 1 Properties of limestone

Density ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Moh's hardness (-)	Vicker's hardness ($\text{kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$)	Young's modulus (Pa)	Poisson's ratio (-)	Compressive strength ^{a)} (Pa)	Compressive strength of sphere ^{b)} (-)	Shearing strength ^{c)} (Pa)	Work Index ($\text{kWh}\cdot\text{t}^{-1}$)	Hardgrove Grindability Index (-)	Percentage of plastic deformation energy(%)	Grain size (μm)
2.70×10^3	4	115	6.80×10^{10}	0.32	9.57×10^7	4.15×10^8	1.79×10^7	9.40	73	55	16.3

a) Cylindric specimen with a diameter 2 cm and a height 4 cm b) Spherical specimen with a diameter 2 cm
c) Cubic specimen with a length 2 cm

Table 2 Compositions of limestone (wt%)

CaO	MgO	Ig. loss
54.80	0.28	43.29

る微粉を水で洗い、乾燥後、実験用試料とした。

3. Work Index 相当数について

著者らは、これまでに微粒域における砕料の粉碎性を評価する指標として、Work Index¹¹⁾ (仕事指数) に比例する Work Index 相当数を提案し¹²⁾、粉碎機¹³⁾ あるいは粉碎条件¹²⁾ の評価に関する問題に取り組んできた。本論文を進めるにあたり、その説明が必要であるため、ここでも述べることにする。

はじめに、Work Index について説明すると、Work Index は、1952 年に Bond が提出した粉碎の仕事量に関する第 3 理論に示されている砕料の粉碎抵抗 (粉碎のしにくさ) を表す指数であり、Eq. (1) の係数 W_i ($\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}$) で粉碎仕事量の推算に用いられる¹¹⁾。

$$W = W_i \left(\frac{10}{\sqrt{P}} - \frac{10}{\sqrt{F}} \right) \quad (1)$$

ここで、 W ($\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}$) は粉碎仕事量、 F (μm)、 P (μm) はそれぞれ砕料の粉碎前、粉碎後の 80 % 通過粒子径である。Work Index は、セメント工業、鉱工業で粉碎装置、粉碎回路の設計および粉碎工程の管理など広い範囲で利用されており¹⁴⁻¹⁶⁾、一定規格のミルを用いて粉碎試験を行い、次式から算出する^{17, 18)}。

$$W_i = \frac{1.1 \times 44.5}{P_1^{0.23} \cdot G_{\text{bp}}^{0.82}} \cdot \left(\frac{10}{\sqrt{P'}} - \frac{10}{\sqrt{F}} \right) \quad (2)$$

ここで、 P_1 (μm) は粉碎試験に用いるふるいの目開き、 P' (μm) は P_1 以下の砕成物の 80 % 通過粒子径、 G_{bp} ($\text{g} \cdot \text{rev}^{-1}$) はボールミル粉碎能である。

Work Index を求めるとき、ボールミル粉碎能 G_{bp} の測定が 1 番の問題となる。 G_{bp} は、ミル 1 回転当たりのふるいの目開き P_1 以下の生成質量であるが、 G_{bp} を測定するためには、循環率が 2.5 になるまで粉碎すること、すなわち P_1 以下の粒子の生成を、 $1/(1+2.5) \times 100 \approx 29\%$ になるまで粉碎を行わなければならない。この条件では、例えば、乾式連続粉碎で P_1 をシングルミクロン、あるいはサブミクロンオーダーで測定することは極めて難しくなり¹⁹⁾、微粉碎、超微粉碎領域においては Work Index の測定が不可能になることを意味している。

そこで、著者らはボールミル粉碎能の代わりに、任意粒子径以下の生成速度定数を測定して算出する Work Index 相当数を提示した。

これまでの Work Index 測定に関する調査や研究によれば、JIS になっている Eq. (2) で求める Work Index の値と、Bond が最初に提案した Eq. (3)¹¹⁾ から求められる値に大差のないことが報告されている²⁰⁾。

$$W_i = 1.1 \times 16 (P_1/100)^{0.5} G_{\text{bp}}^{-0.82} \quad (3)$$

Eq. (3) は、Eq. (2) に比べて単純であるので、著者らは Eq. (3) を基にして Work Index 相当数を導き定義した。

一般に、ボールミル粉碎の初期において、フィード粒子径に比べて十分に細かい粒子径 x_c 以下の質量分率 $Q_x(-)$ と、粉碎時間 t (min) との間に次式の 0 次の生成速度式の成立が知られている²¹⁻²³⁾。

$$\frac{dQ_x}{dt} = k_x \quad (4)$$

ここで、 k_x (min^{-1}) は粒子径 x_c 以下の生成速度定数である。 x_c (μm) は微粉碎性の評価に用いる粒子径 (評価粒子径) である。

Eq. (4) は

$$Q_x = k_x t \quad (5)$$

となり、粉碎時間 t における粒子径 x_c 以下の生成質量 W_x (g) は Eq. (6) となる。

$$W_x = Q_x W_s = k_x W_s t \quad (6)$$

ここで、 W_s (g) はフィード質量である。

Eq. (6) の両辺を t で除すと

$$W_x/t = k_x W_s \quad (7)$$

W_x/t は、単位時間当たりの x_c 以下の生成質量であるので、Eq. (3) のボールミル粉碎能 G_{bp} ($\text{g} \cdot \text{rev}^{-1}$) と比例関係が成り立つ。

$$G_{\text{bp}} \propto W_x/t = k_x W_s \quad (8)$$

さらに P_1 は、粉碎試験に用いるふるいの目開きであるので、 $P_1/100 \propto x_c$ とおけ、Eq. (3) と Eq. (8) により次式が導ける。

$$W_i = 1.1 \times 16 (P_1/100)^{0.5} G_{\text{bp}}^{-0.82} \propto (P_1/100)^{0.5} G_{\text{bp}}^{-0.82} \propto x_c^{0.5} (k_x W_s)^{0.82} \quad (9)$$

こうして、Work Index は Eq. (9) により簡略化することができる。Eq. (9) の右辺は Work Index に比例する値であるので、右辺を $W_{i,c} (\mu\text{m}^{0.5} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{-1})^{-0.82})$ において Eq. (10) で表わし、 $W_{i,c}$ を Work Index 相当数と定義した。

$$W_{i,c} = x_c^{0.5} (k_x W_s)^{-0.82} \quad (10)$$

この指数を用いることによって、砕料、粉碎機あるい

は粉碎条件の微粉碎性の評価がある程度可能になる。本研究では、代表的な粉碎操作である媒体ミル粉碎、自生粉碎、圧縮粉碎について、5種類の粉碎方法（粉碎機）により、石灰石の微粉碎性を Work Index 相当数によって検討する。

4. 媒体ミルによる粉碎

媒体ミルは、数多くの種類があり、大きく分けると、粉碎容器を駆動させて容器内の媒体（ボール、ロッドなど）に運動を生じさせ、砕料を粉碎するものと、容器内部に攪拌機構を備えて媒体に運動エネルギーを与えることで粉碎するものがある。前者には、容器が回転する転動ミルや円振動する振動ミル、自転する容器に公転運動が加わる遊星ミルがある。また、後者の攪拌ミルにおいても様々な種類がある³⁰⁾。

ここでは、最初に容器駆動式の媒体ミルを用いた結果について述べる。

4.1 実験装置

実験に使用した媒体ミルは、転動ミル、振動ミル、遊星ミルの3種類である。転動ミルは、Yamato (株) 製の実験用ミルで、回転速度は108rpmである。振動ミルは、中央化工機(株)製 MB-O 型ミルであり、振幅が $2 \times 2.4\text{mm}$ 、振動数が1440rpmの円振動形式で、このときの振動強度（振動加速度/重力加速度）は5.57である。遊星ミルは、Fritsch (株) 製 P-5 であり、支持盤とミル容器との中心間距離が124mm、ミル公転速度291rpm、自転速度は公転速度の2.2倍で、ミル容器は支持盤の回転（公転）にともない鉛直軸回りに支持盤と逆方向に回転（自転）する。このときの遠心効果（遠心加速度/重力加速度）は11.7である。

Fig. 1 Motion of ball mill

Fig. 2 Motion of vibration mill

Fig. 3 Motion of planetary mill

Figs. 1～3に、これらの媒体ミルの運動状態の概略を示す。転動ミル、振動ミルは装置の回転面または振動面に対し正面から見た図であり、遊星ミルは装置全体と装置公転面の真上から見たものである。Table 3に用いたミル容器および粉碎媒体に用いたボールの寸法を示す。これらは、いずれもアルミナ製であり、各媒体ミルの容器は、内径と長さの比が一定となる相似形のものを使用した。また、媒体径は、転動ミルを基準にしてミル内径に対して寸法比ができるだけ近くなるように選択した。

Table 3 Dimensions of mill and sizes of media used

Kind of mill	Volume of mill (liter)	Inner diameter (mm)	Inner length (mm)	Ball diameter (mm)
Ball mill	2.1	144	130	20
Vibration mill	1.0	120	90	15
Planetary mill	0.26	72	65	10

4. 2 媒体ミルの粉碎条件の検討

はじめに、粉碎条件の基本であるフィード粒子径、フィード質量、媒体質量を検討した。粉碎機的能力は、フィード粒子径の大きさと微粒子の生成量により評価できる。本実験では、この2つの点から、フィード粒子径 x_f は Eq. (11) のフィード粒子の質量分率の減少速度定数 K_1 が最大になる粒子径、フィード質量 W_s 、媒体質量 W_B は Eq. (12) の目的物の生成速度定数 k_0 が最大を示す条件とした。

$$-\frac{dR}{dt} = K_1 R \quad (11)$$

$$\frac{dW_w}{dt} = k_0 \quad (12)$$

ここで、 R (—) はフィード粒子の質量分率、 K_1 (min^{-1}) は減少速度定数、 W_w (g) は粒子径 x_c 以下の生成質量、 k_0 ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$) は生成速度定数、 t (min) は粉碎時間である。

Eq. (11) は、これまでに砕料の単一粒子径成分の粉碎時間による減少過程として、各種媒体ミルにおいて成立が認められている^{25~28)}。Eq. (12) は、転動ミル粉碎の場合に成立することが知られており^{21~23)}、振動、遊星の両媒体ミルについても本実験で確認し、粉碎条件の評価に用いた。

転動ミルの実験結果の一例として Fig. 4 にフィード粒子径による減少速度定数の変化、Fig. 5 にフィード質量による生成速度定数の変化を示す。転動ミルの K_1 および k_0 は粉碎時間 1, 3, 5 分の3点で調べた。両図から K_1 を最大にするフィード粒子径と k_0 が最大になるフィード質量の条件を見いだすことができる。ここで k_0 の評価粒子径は、特に理由はないが、転動ミルの粉碎能力を十分に検討できると考え、フィード粒子径の約 1/6 に当たる $150 \mu\text{m}$ で評価した。

次に振動ミルについて検討した結果の例を Figs. 6, 7 に示す。振動ミルについては粉碎時間 0.5, 1, 2 分の3点で調べた。転動ミルの結果と同様に、 K_1 、 k_0

Fig. 4 Relationship between K_1 and feed size, x_f (Ball mill)

Fig. 5 Relationship between k_0 and mass of feed, W_s (Ball mill, $x_c = 150 \mu\text{m}$)

が最大になる条件が認められる。振動ミル粉碎においては、転動ミルに比べ粉碎が短時間で進行するので、 k_0 の評価粒子径は、転動ミルの場合より細かい $90 \mu\text{m}$ とした。

Fig. 6 Relationship between K_1 and feed size, x_f (Vibration mill)

Fig. 8 Relationship between K_1 and feed size, x_f (Planetary mill)

Fig. 7 Relationship between k_0 and mass of feed, W_s (Vibration mill, $x_c = 90 \mu\text{m}$)

Fig. 9 Relationship between k_0 and mass of feed, W_s (Planetary mill, $x_c = 8.4 \mu\text{m}$)

Figs. 8, 9には遊星ミルの実験結果を示す。転動ミル、振動ミルの場合と同様に K_1 、 k_0 が最大になる条件を見いだすことができる。遊星ミルでは、前2者の媒体ミルに比べ粉碎速度が速いため、粉碎時間0.5分の1点で行い、 k_0 の評価粒子径は3種類の媒体ミルで最も微小な約 $8 \mu\text{m}$ にした。

このようにして決定した転動、振動、遊星ミルにおける最適条件を **Table 4** にまとめて示す。ここで、 J はミル内容積に対する媒体の見かけ充てん率、 U は

そのときの媒体の空隙体積に対する碎料の見かけ充てん率である。 J の最適値について、転動ミル、振動ミルは、他の研究者の結果に近い値（転動ミルは $0.4 \sim 0.5^{29}$ 、振動ミルは $0.8 \sim 0.9^{27,30,31}$ ）を示している。遊星ミルでは、過去の研究による値（ 0.3^{32} 、 $0.34^{33,34}$ ）に比べ、やや高い値になっているが、遊星ミルが加速度の大きい転動ミルと考えると、本実験の結果のように両者の J の最適値が近くなることも十分予想される。

Table 4 Optimum grinding conditions

Kind of mill	$x_f (\mu\text{m})$	$W_B (\text{kg})$	$W_s (\text{g})$	$J (-)$	$U (-)$
Ball mill	1000~850	1.8	180	0.44	0.37
Vibration mill	1000~850	2.1	400	0.92	0.85
Planetary mill	500~425	0.22	22	0.45	0.35

4. 3 媒体ミル粉碎による Work Index 相当数 W_{Ic} の測定

4. 3. 1 実験方法

4.2 で決定した粉碎条件によって、3種類の媒体ミルを用いて、所定時間毎に砕料を用意した完全回分粉碎を行った。粉碎時間は、転動ミルは5~60分までの6点、振動ミルは1~30分までの7点、遊星ミルは20秒~3分までの9点である。砕成物の粒子径分布の測定は、フィード粒子径 $\sim 75 \mu\text{m}$ まではロータップシーカーによる乾式ふるい分け、 $53\sim 20 \mu\text{m}$ までは超音波槽で試料を分散しながらの湿式ふるい分けを行った。 $20 \mu\text{m}$ 以下は分散媒にヘキサメタリン酸ナトリウム0.2wt%水溶液を用い、試料溶液を超音波槽で分散させた後、レーザー光回折散乱法(日機装(株)製 Microtrac FRA)によって測定した。

4. 3. 2 生成速度定数 k_x の測定

Work Index 相当数の算出には Eq. (4) の生成速度定数 k_x の測定が重要である。

Figs. 10~12 に一例として、粒子径 x_c が $7.5 \mu\text{m}$ よ

Fig. 10 Relationship between mass fraction finer than x_c and grinding time (Ball mill)

Fig. 11 Relationship between mass fraction finer than x_c and grinding time (Vibration mill)

Fig. 12 Relationship between mass fraction finer than x_c and grinding time (Planetary mill)

り細いときの x_c 以下の生成率と粉砕時間の関係を転動、振動、遊星ミルの結果についてそれぞれ示す。いずれの媒体ミルにおいても粉砕初期では Eq. (4) の 0 次の生成速度式が適用できることがわかる。

4. 3. 3 Work Index 相当数 $W_{i,c}$ の測定

Fig. 13 には、3 種類の媒体ミルについて前項で測定した k_x を Eq. (10) に代入して算出した Work Index 相当数と評価粒子径の関係を示す。Work Index 相当数の評価粒子径による変化は、媒体ミルの種類に関係なく、粒子径の減少とともに減少し、10 数 μm 近辺で最小値をとり、しだいに増加する傾向にある。このとき、Work Index 相当数が最小になる粒子径は、Table 1 に示した石灰石の結晶粒子径に非常に近いことがわかる。同様な結果は、鉄鉱石についても得られている。石原¹⁰⁾はマレー・ツングレン産、今西³⁵⁾はブラジル産の鉄鉱石について、Work Index と粒子径の関係を調べ、結晶粒子径あるいはそれに近いと思われる粒子径を境に Work Index の急激な増加を指摘している。この原因として、結晶粒子径より大きい範囲では結晶粒界に沿った破壊（粒界破壊）が容易に進行するが、結晶粒子径より小さい粒子径の領域では粒内破壊が必要になるため、粉砕抵抗が増大すると考えられている。したがって、同様な理由から、石灰石の粉碎性も鉄鉱石のように結晶粒子径の近辺で粉砕抵抗が変化することは十分に推察される。さらに、Fig. 13 の結果は、Sikong ら³⁶⁾が、弾性理論に基づき推定した粒子径による脆性材料の破壊様式の変化によっても考察される。これによると、石灰石の破壊様式は、20～

30 μm を境に、脆性破壊から脆性破壊に加え、変形破壊の加わる様式に移行し、この粒子径より小さくなると弾性ひずみよりも塑性ひずみの割合が相対的に大きくなるので粉砕抵抗が増加していくことを報告しており、本実験の結果にもほぼ対応している。

つぎに、媒体ミルの種類による石灰石の粉碎性を詳しく見るために、Fig. 14 には、それぞれの媒体ミルで測定した Work Index 相当数を、その最小値 $W_{i,c,\min}$ によって無次元化して表した値 $W_{i,c,n} (= W_{i,c} / W_{i,c,\min})$ の評価粒子径による変化を示す。石灰石の粉碎性は、粉砕域全体では媒体ミルの種類の影響は小さいように見られるが、3 μm 近辺以下の微粉砕域では転動ミルに比べ、振動ミル、遊星ミルが、よりすぐれている様子がうかがえる。

Fig. 14 Relationship between $W_{i,c,n}$ and evaluating size, x_c . (Ball mill, Vibration mill, Planetary mill)

Fig. 13 Relationship between $W_{i,c}$ and evaluating size, x_c . (Ball mill, Vibration mill, Planetary mill)

5. 攪拌ミルによる自生粉砕

自生粉砕は、一般に大きさの異なる同一砕料を粉砕機に装入し、大きい砕料を媒体として利用し、小さい砕料を粉砕する方法である。自生粉砕の利点には、同一砕料を粉砕媒体に用いるため、不純物の混入が少ないこと、砕料の供給量を多くできることが挙げられる。

攪拌ミルは、前節において述べたように、攪拌作用によって媒体に運動エネルギーを付与して砕料を粉砕する方法が一般的な使い方である。しかし、ここでは同体摩擦による微粒子製造法³⁷⁾の考え方をもとに、攪拌ミルを自生粉砕に応用し、比較的大きい単一粒子径の石灰石を用いて粉砕実験を行い、Work Index 相当

数による微粉碎性の評価を行う。

5. 1 実験装置

実験に使用した攪拌ミルは、三井鉱山(株)製のアトライタD型であり、Fig. 15に実験装置の概略を示す。装置は①モーター、②トルクメーター、④粉碎装置、④シグナルコンディショナー、⑤コンピューター

Fig. 15 Schematic diagram of experimental apparatus

Fig. 16 Grinding apparatus (③ in Fig. 15)

で構成されている。Fig. 16には粉碎装置の詳細を示す。ミル容器はSUS 304鋼板製の円筒形で、内容積は5.5ℓであり、外周には冷却用のウォータージャケットが備え付けてある。攪拌翼は焼き入り鋼製の円柱形で、回転軸に12本取り付けられている。

5. 2 実験方法

粉碎実験は、砕成物の一部を微粒子の粒子径分布測定用に採取し、残り全量をミルに戻して所定時間まで粉碎を継続する半回分式であり、粉碎時間は2分～180分の8点である。石灰石のフィード質量は、ミル容積の約70%に当たる5kg一定とした。フィード粒子径および攪拌翼回転速度は、サブミクロン粒子の生成効率が、最大になる条件とし、フィード粒子径は20～13mm、攪拌翼回転速度は69rpmとした³⁸⁾。粉碎後の砕成物は、フィード粒子径～149μmまではロータップシェーカーによる乾式ふるい分けを行い、149μm以下の砕成物は70gをサンプリングし、媒体ミル粉碎の場合と同様に湿式ふるい分けとレーザー光回折散乱法を併用して粒子径分布の測定を行った。

また、粉碎エネルギーは、Fig. 15に示すように回転軸に取り付けてあるトルクメーターからトルクを検出し、増幅した信号をA/Dコンバータを介してコンピューターに取り込み、トルクと粉碎時間の関係を図積分して算出した。

5. 3 攪拌ミルの自生粉碎による Work Index 相当数 $W_{i,c}'$ の測定

5. 3. 1 Work Index 相当数 $W_{i,c}'$

ここでは粉碎時間の代わりに粉碎エネルギーを基準にした Work Index 相当数 $W_{i,c}'$ を以下のように定める。

Eq. (4)において粉碎時間 t (min) と粉碎エネルギー E (J) に比例関係があるので³⁹⁾、次式が成り立つ。

$$\frac{dQ_x}{dE} = k_x' \quad (13)$$

ここで k_x' (J^{-1}) は粒子径 x_c 以下の生成効率である。Eq. (4)の k_x の代わりに k_x' を Eq. (10) に代入すると Work Index 相当数 $W_{i,c}'$ ($\mu m^{0.5} \cdot (kg \cdot J^{-1})^{-0.82}$) が得られる。

$$W_{i,c}' = x_c^{0.5} (k_x' W_s)^{-0.82} \quad (14)$$

5. 3. 2 Work Index 相当数 $W_{i,c}'$ の測定

Fig. 17 に $x_c = 1 \sim 10 \mu m$ のときの粒子径 x_c 以下の生成率と粉碎エネルギーの関係を示す。粉碎初期に

Fig. 17 Relationship between mass fraction finer than x_c and grinding energy (Autogenous grinding with stirred mill)

において、両者の間に直線関係が認められ、Eq. (13) により k_x' を求めることができる。Fig. 18 には Eq. (14) より計算した Work Index 相当数 $W_{i,c}'$ と評価粒子径の関係を示す。この図を見ると、 $W_{i,c}'$ は Fig. 13 の媒体ミル粉碎の結果と同様に、粒子径の減少とともに減少するが、20 ないし $10 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ 近傍の粒子径では、ほぼ一定になり、この粒子径範囲より細かくなると増加する様子がわかる。これは、媒体ミルが粉碎媒体による衝撃力が主な粉碎作用であるのに対し、攪拌ミルによる自生粉碎では、フィード粒子同士のせん断力や

Fig. 18 Relationship between $W_{i,c}'$ and evaluating size, x_c (Autogenous grinding with stirred mill)

摩擦力による粉碎作用（同体摩擦作用）が主であるため、フィード粒子が大きいまま残存するが微粒子が生成し易くなるため、微粒域における結晶粒子径の影響が小さくなり、媒体ミル粉碎と異なる石灰石の粉碎性を示すようになったと考えられる。

6. 粉体層の圧縮粉碎

セメント工業における、クリンカーの粉碎に転動ミルが広く利用されているが、粉碎プロセスの省力化のために、近年、粉碎効率の良いローラーミルも用いられるようになってきている⁽⁴⁰⁾。ローラーミル粉碎の基本となるのが、粉体層の圧縮粉碎である。ここでは、石灰石の粉体層の圧縮粉碎実験を行い、その微粉碎性を Work Index 相当数により検討する。

6. 1 実験装置

実験に用いた装置の概略を Fig. 19 に示す。装置は①ペレット試験機、②荷重変換器、③荷重指示計、④変位変換器、⑤変位指示計、⑥⑦粉碎装置、⑧コンピューターで構成されている。ペレット試験機は昭和測器（株）製 PT-II 型であり、荷重方式は下部耐圧盤の上昇による圧縮である。Fig. 20 は、粉碎装置の詳細であり、⑥臼と⑦杵は窒化ケイ素製である。

6. 2 実験方法

粉碎は、臼に平らに充てんした粒子層に対し、圧縮荷重を加えて行った。加えた圧縮荷重は、 $10^3 \text{ N} \sim 10^4 \text{ N}$ 間の 6 種類で、この時粉体層に加わった圧力は、実

①Pellet testing machine, ②Load cell, ③Load cell indicator, ④Differential transformer, ⑤Displacement indicator, ⑥Crushing vessel, ⑦Plunger, ⑧Computer

Fig. 19 Schematic diagram of experimental apparatus

Fig. 20 Crushing apparatus (⑥, ⑦ in Fig. 19)

操業のローラーミルに近い値である。また、変位速度は装置の都合上 $0.5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 一定とした。碎料のフィード粒子径は、これまでに、寸法の異なる粉碎装置による実験に用いた粒子径⁴¹⁾を参考に、 $1,400\sim 1,180\text{ }\mu\text{m}$ とした。フィード質量は、エネルギー効率(粉碎エネルギー/フィード粒子径より細かい碎成物質量)の良好な最適フィード質量の範囲が比較的広いこと^{41, 42)}と、粒子径分布測定に最小限必要な質量を考え、みかけ上7~8層の粒子層を成す 1.6g とした。

碎成物の粒子径分布は、フィード粒子径 $\sim 38\text{ }\mu\text{m}$ までは、湿式ふるい分け、 $38\text{ }\mu\text{m}$ 以下は、媒体ミル粉碎、攪拌ミルの自生粉碎のときと同様にレーザー光回折散乱法によって測定した。

また、粉体層に加えたエネルギーは、コンピューターに取り込まれた荷重-変位曲線を図積分して算出した。

5. 3 粉体層の圧縮粉碎による Work Index 相当数 $W_{i,c}'$ の測定

Fig. 21 に一例として粒子径 $x_c = 1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ のときの x_c 以下の生成率と粉碎エネルギーの関係を示す。攪拌ミルによる自生粉碎の場合と同様に、両者の間に直線関係が認められ、Eq. (13) の生成効率 k_{x_c}' が求められる。

この値を用いて Eq. (14) より算出した Work Index 相当数 $W_{i,c}'$ と評価粒子径の関係を Fig. 22 に示す。粉体層の圧縮粉碎においては、Fig. 13 の媒体ミル粉碎の場合と同様に、 $W_{i,c}'$ が粒子径とともに連続的に

Fig. 21 Relationship between mass fraction finer than x_c and grinding energy (Compressive crushing) Fig. 22 Relationship between $W_{i,c}'$ and evaluating size, x_c (Compressive crushing)

変化し、結晶粒子径近傍で最小になることがわかる。このことから石灰石の粉碎性は、媒体ミル粉碎や圧縮粉碎に対しては大きく変化しないことが予想される。

7. 粉碎方法と石灰石の微粉碎性

7. 1 粉碎方法の違いによる石灰石の Work Index 相当数の比較

ここでは4~6節で測定した石灰石の Work Index 相当数と評価粒子径の関係を比較する。Fig. 23 には、Work Index 相当数をそれぞれの最小値によって無次元化した値 $W_{i,c,n}$ と評価粒子径の関係を示す。この図によると、石灰石の粉碎性によらず粉碎方法の影響

Fig. 23 Relationship between $W_{i,c,n}$ and evaluating size, x_c .

は、結晶粒子径近辺より大きい粒子径域では小さいと見られるが、結晶粒子径より小さい粒子径の範囲では、粒子径の減少とともに、その差が大きくなっている。特に攪拌ミルの自生粉碎では、媒体ミル粉碎や圧縮粉碎に比べ、石灰石の微粉碎性が大幅に改善される様子がわかる。

Fig. 24 には、Work Index の測定に使用され、工業的に広く用いられる転動ミル粉碎から求めた $W_{i,c,n}$ ($= (W_{i,c,n})_B$) を基準に、他の粉碎方法による $W_{i,c,n}$ を相対的に表した結果を示す。この図から、石灰石の粉碎性は、転動ミル粉碎と圧縮粉碎では、ほぼ同じ傾向にあるが、その他の方法では、数 μm 以下の微粉碎域になると、振動ミル、遊星ミル粉碎および攪拌ミル

Fig. 24 Relationship between $W_{i,c,n} / (W_{i,c,n})_B$ and evaluating size, x_c .

による自生粉碎が、転動ミル粉碎に比べ良くなるのがわかる。これらの結果は、石灰石の粉碎性に対して、比較的大きい粒子径範囲については、石灰石の力学的特性（塑性的性質を含むことやヤング率の荷重速度依存性が小さいこと⁴³⁾など）が関与し、粉碎方法による影響が少ないが、数 μm 以下の微粒域では、粉碎方法による粉碎機構の違いが石灰石の粉碎性を変化させると考えられる。すなわち、転動ミル粉碎は、粉碎媒体の碎料に対する衝撃力を主な粉碎機構とするのに対し、遊星ミル粉碎は、衝撃力の他に媒体群によるせん断力、摩擦力による粉碎作用が加わり³²⁾、攪拌ミルの自生粉碎は、せん断力、摩擦力を主な粉碎機構とするために、転動ミルに比べ微粉碎性が向上したと考えられる。振動ミル粉碎については、これらの考察と Fig. 24 の結果をあわせて考えると、遊星ミル粉碎のように衝撃力に加えて摩擦力などの粉碎作用が生じることで微粉碎性が良くなったと推察される。

以上のことをまとめると、石灰石に対して、衝撃力、圧縮力を主とする粉碎様式では、石灰石の粉碎性に及ぼす影響は比較的小さいが、せん断力あるいは摩擦力による粉碎様式を取り入れることによって、石灰石の数 μm 以下の微粉碎性を改善もしくは、制御できる可能性があると思われる。

7. 2 石灰石の粉碎仕事量の予測

粉碎方法の違いによって数 μm 以下の石灰石の微粉碎性が変化することを示したが、この様子を粉碎仕事量を計算することで、より詳しく検討する。

石灰石の粉碎仕事量は、Eq. (1) を基に、微粒域における Work Index の変化を、 $100 \mu\text{m}$ のときの Work Index 相当数を基準にし、Work Index 相当数の粒子径による変化率を乗じることによって推定する次式を用いて計算した。

$$W = \frac{W_{i,e}}{W_{i,e}(100)} W_i(C) \left(\frac{10}{\sqrt{P}} - \frac{10}{\sqrt{F}} \right) \quad (15)$$

ここで、 $W_{i,e}(100)$ は、評価粒子径が $100 \mu\text{m}$ のときの Work Index 相当数、 $W_i(C)$ は Constant Work Index である。Constant Work Index は、Bond が定義した、粒子径 $100 \mu\text{m}$ のときの Work Index である⁴⁴⁾。ここで、Work Index の値は、生成粒子径 P に近い大きさの粒子径で測定することが望ましいので、仕事量の計算には粒子径 x_c と粒子径 P は等しいと仮定している。また、フィード粒子径 F の値は、転動ミル

ルが $1,850\ \mu\text{m}$, 振動ミルが $925\ \mu\text{m}$, 遊星ミルが $463\ \mu\text{m}$, 攪拌ミルは $16,500\ \mu\text{m}$, 圧縮粉碎は $1,290\ \mu\text{m}$ である。Fig. 25 には, 粉碎仕事量 W と粒子径 P の関係を示す。これによると, 攪拌ミルによる自生粉碎は, $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 近傍以下の微粒域において, 粉碎仕事量が, 他の方法に比較して低くなっており, 微粉碎にすぐれていることがわかる。また, 数 μm ～数 $10\ \mu\text{m}$ の実操業における粉碎領域では, 粉碎方法によって, 粉碎仕事量には大差のない様子がわかる。このことは, 異なる粉碎方法を用いても, 例えば, 粉碎条件をうまく調整し, Work Index を適切に管理することによって石灰石の粉碎仕事量を一様に制御できることを示しており, Work Index の実操業における有効性を示すものと考えられる。

Fig. 25 Relationship between Work input and product size

8. おわりに

本研究では, 国内で自給できる天然資源である石灰石を用いて, 3種類の媒体ミルの粉碎, 攪拌ミルによる自生粉碎および粉体層の圧縮粉碎を行い, Work Index に基づく微粉碎性を検討した結果, 以下の知見を得た。

- 1) 石灰石の粉碎では粉碎方法に関係なく, 任意の粒子径以下の生成率と粉碎時間, または粉碎エネルギーの関係に0次の増加速度式が適用できた。
- 2) Work Index 相当数の測定により, 石灰石の粉碎

性は, 3種類の媒体ミル粉碎および粉体層の圧縮粉碎では, 粒子径によって変化し, 結晶粒子径の影響が大きかった。しかし, 攪拌ミルによる自生粉碎では, 結晶粒子径 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 近傍までの微粒域で粉碎性が一定になる可能性が示された。

3) 石灰石の数 μm 以下の微粉碎においては, 衝撃力, 圧縮力よりもせん断力, 摩擦力が効果的に作用することを, 実験に用いた粉碎方法を Work Index 相当数によって評価することで, 説明できた。

4) Work Index 相当数と Bond の仕事式を用いて, 微粒域における石灰石の粉碎仕事量の予測を試みた結果, $2, 3\ \mu\text{m}$ 以下の微粉碎域においては, 攪拌ミルによる自生粉碎が有効になることを示すとともに, 数 μm ～数 $10\ \mu\text{m}$ の実操業レベルの粉碎に対しては, 粉碎方法の違いが現れないことを示した。

最後に, 石灰石を提供いただいた日鉄鉱業(株), 媒体攪拌型ミルアトライターを提供いただいた三井鉱山(株), また本研究にご協力いただいた城北化学工業(株)に謝意を表する。

Nomenclature

- E : grinding energy (J)
- F : feed size (80% of feed passes in microns) (μm)
- G_{bm} : ball mill grindability ($\text{g} \cdot \text{rev}^{-1}$)
- J : apparent fractional ball filling of mill volume (—)
- K_1 : first order decreasing rate constant of mass fraction of feed size x_c (min^{-1})
- k_0 : zero order increasing rate constant of product less than a size x_c ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)
- k_{∞} : zero order increasing rate constant of mass fraction less than a size x_c (min^{-1})
- k'_{∞} : zero order increasing rate constant of mass fraction less than a size x_c (J^{-1})
- P : product size (= 80% of product passes in microns) (μm)
- P' : product size (= 80% of product less than a size P_1 passes) (μm)
- P_1 : grindability test sieve opening in microns (μm)

- Q_x : mass fraction of product less than a size x_e (—)
 R : mass fraction of feed size x_f (—)
 t : grinding time (min)
 U : apparent fractional feed filling of voids
 volume in ball bed defined by J (—)
 W : work input (kWh $\cdot$ t⁻¹)
 W_B : mass of balls (kg)
 W_i : Bond's Work Index (kWh $\cdot$ t⁻¹)
 $W_i(C)$: constant Work Index (kWh $\cdot$ t⁻¹)
 $W_{i,c}$: corresponding Work Index
 ($\mu\text{m}^{0.5} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{-1})^{-0.82}$)
 $W_{i,c}'$: corresponding Work Index
 ($\mu\text{m}^{0.5} \cdot (\text{kg} \cdot \text{J}^{-1})^{-0.82}$)
 $W_{i,c,\min}$: minimum corresponding Work Index
 ($\mu\text{m}^{0.5} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{-1})^{-0.82}$)
 $W_{i,c,\min}'$: minimum corresponding Work Index
 ($\mu\text{m}^{0.5} \cdot (\text{kg} \cdot \text{J}^{-1})^{-0.82}$)
 $W_{i,c,n}$: non-dimensional corresponding Work
 Index (= $W_{i,c}/W_{i,c,\min}$ or $W_{i,c}'/W_{i,c,\min}'$) (—)
 $(W_{i,c,n})_B$: non-dimensional corresponding Work
 Index in ball mill grinding (—)
 W_s : feed mass of sample (g)
 W_x : mass of product less than a size x_e (g)
 x : particle size (μm)
 x_e : cut size for evaluating a grindability
 (= evaluating size) (μm)
 x_f : feed size (mm)

References

- 1) Sekkaiseki Kogyo Kyokai : "Sekkaiseki No Yoto To Tokusei" (1986)
- 2) Kanda, Y. and E. Kimura : "Influence of Particle Shape on Ball Mill Grindability", *J. Soc. Mat. Eng. Resour. Jpn.*, **3**, 142-149 (1995)
- 3) Kanda, Y., Y. Hayashi, N. Yamaguchi and T. Hasegawa : "Production of Submicron Particles of Limestone by Autogenous Grinding with a Stirred Mill", *ibid*, **8**, 12-20 (1995)
- 4) Kanda, Y. and S. Yashima : "Sekkaiseki No Rikigakuteki Bussei To Hasai, Funsai, Chobifunsai Narabini Keijyo Chosei", *Sekkaiseki*, No. 275, 21-57 (1995)
- 5) Saito, M. : "Size Effect of Shearing Strength and Energy's Law", Graduation Thesis, Yamagata Univ. (1969)
- 6) Yashima, S., Y. Kanda, T. Izumi and T. Shinozaki : "Size Effect of Single Particle Crushing", *Kagaku Kogaku*, **36**, 1017-1023 (1972)
- 7) Kanda, Y. and M. Suzuki : "Vickers Hardness of Rocks and Minerals", *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **13**, 487-489 (1976)
- 8) Honma, T., M. Hasegawa and Y. Asaba : "Effect of Various Factors on Grinding Using Jet Mill", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **6**, 527-532 (1980)
- 9) Yashima, S. : "Funsai To Funtai Bussei", P. 58, Baifukan (1986)
- 10) Y. Kanda, Y. Abe and H. Sasaki : "An Examination of Ultra-Fine Grinding by Preferential Grinding", *Powder Technol.*, **56**, 143-148 (1988)
- 11) Bond, F. C. : "The Third Theory of Comminution", *Trans. A. I. M. E. Min. Eng.*, **193**, 484-494 (1952)
- 12) Kotake, N., H. Shoji, M. Hasegawa and Y. Kanda : "The Evaluation of the Fine Grindability of Solid Materials based on the Work Index", *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **31**, 626-630 (1994)
- 13) Kotake, N., Y. Watanabe, T. Ishizaki and Y. Kanda : "Evaluation of Fine Grindability of Ball, Vibration and Planetary Mills by Corresponding Work Index", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22**, 106-112 (1996)
- 14) Ishihara, T. : "A Comparison of Work Index and Operating Work Index", *J. Min. Metal. Inst. Jpn.*, **81**, 1064-1071 (1965)
- 15) Honma, E. : "Operating Work Index of Cement Grinding Mills", *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **8**, 505-512 (1971)
- 16) Tanaka, T. and K. Yoshimoto : "Application of Bond Theory to Large Grinding Mill", R & D Kobe Steel Eng. Reports, 35, 34-37 (1985)

- 17) Bond, F. C. : "Confirmation of The Third Theory", *Trans. A. I. M. E. Min. Eng.*, **27**, 139-153 (1952)
- 18) JIS M 4002 (1976)
- 19) Nippon Kagaku kai : "Kagaku Sosetsu No. 48 Cho-Biryushi -Kagaku To Ouyo-", Gakkai Syuppan Senta, p. 96 (1985)
- 20) Ishihara, T. : "Results of Work Index Tests on Testing Mill", *J. Min. Metal. Inst. Jpn.*, **80**, 924-928 (1964)
- 21) Arbyter, N. and U. N. Bhargava : "Correlation of Product Size, Capacity and Power in Tumbling Mills", *Trans. A. I. M. E.*, **217**, 245-252 (1960)
- 22) Herbst, J. A. and D. W. Fuerstenau : "The Zero Order Production of Fine Sizes in Comminution and its Implications Simulation", *Trans. A. I. M. E.*, **241**, 538-549 (1968)
- 23) Kanda, Y. and J. Shimoiizaka : "Kinetic Study on the Product of Grinding when the Size Distribution Follows the Gaudin-Schuhmann Equation", *J. Min. Metal. Inst. Jpn.*, **84**, 1077-1081 (1968)
- 24) Kwade, A. and J. Schwedes : "Wet Comminution in Stirred Media Mills", *KONA*, No. 15, 91-102 (1997)
- 25) Wada, M. : "Size Distribution of Ball-Mill Products of the Yentai Alumina Shale" *Suiyoukaishi*, **10**, 509-530 (1941)
- 26) Mori, Y. and G. Jimbo : "On the Mechanism of Ball Mill Grinding", *Kagaku Kogaku*, **23**, 138 (1959)
- 27) Yokoyama, T., K. Tamura, H. Usui and G. Jimbo : "Numerical Analysis of Movement of Balls in a Vibration Mill in Relation with Its Grinding Rate", *KONA*, No. 11, 179-190 (1993)
- 28) Zhao Q. Q. and G. Jimbo : "The Effect of grinding Media on the Breakage Rate of Planetary Mill", *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **25**, 603-608 (1988)
- 29) Shoji, K., L. G. Austin, F. Smaila, K. Brame and P. T. Lucie : "Further Studies of Ball and Powder Filling Effects in Ball Milling", *Powder Technol.*, **31**, 121-126 (1982)
- 30) Rose, H. E. and R. M. E. Sullivan : "An Experimental Investigation of Vibration Milling", *Brit. Chem. Eng.*, **4**, 450-457 (1959)
- 31) Rose, H. E. : "On the Performance of High-Duty Vibration Mills", *Trans. Instn. Chem. Engrs*, **38**, 107-121 (1960)
- 32) Zhao Q. Q., S. Yamada and G. Jimbo : "The Mechanism and Limit of Finess of a Planetary Mill Grinding", *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **25**, 297-302 (1988)
- 33) Honma, T., M. Kuriyama, M. Hasegawa and Y. Kanda : "Grinding rate of a Ball Mill Operated under Centrifugal Force", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **11**, 311-316 (1985)
- 34) Honma, T., M. Kuriyama and Y. Kanda : "Ball Mill Grinding Using Centrifugal Force", *J. Min. Metal. Inst. Jpn.*, **102**, 301-305 (1985)
- 35) Imanishi, N. : "Grindability of Iron Ore and Coal in Ore Treatment Process", R & D Kobe Steel Eng. Reports, 35, 10-13 (1985)
- 36) Sikong, L., H. Hashimoto and S. Yashima : "Breakage Behavior of Fine Particles of Brittle Minerals and Coals", *Powder Technol.*, **61**, 51-57 (1990)
- 37) Morohashi, S. : "Fundamental Studies on Production of Ultrafine Powder by Frictional Grinding", Doctoral Thesis, Tohoku Univ. (1987)
- 38) Hayashi, Y. : "Autogenous Grinding of Limestone by Stirred Mill", Master's Thesis, Yamagata Univ. (1994)
- 39) Tateda, Y. : "Production of Fine Particles and Control of Particle Shape by Autogenous Grinding with Stirred Mill", Master's Thesis, Yamagata Univ. (1998)
- 40) Yashima, S. : "Kagaku Kogaku No Shinpo Funryutai Kogaku", *Kagaku Kogaku Kyoukai*, p. 36, Maki Shoten (1985)
- 41) Kanda, Y., T. Oyamada, R. Nakayama and T. Matsuo : "The Compressive Crushing of

- Brittle Materials in a Powder Bed —The Effect of Feed Size on the Production of Fine Particles—”, *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **29**, 824-830 (1992)
- 42) Kanda, Y., M. Hasegawa, T. Oyamada and S. Sato : “A Fundamental Study of Preparation of Fine Particle by Compressive Crushing of Powder Bed”, 2nd. W. C. P. T. Kyoto, Part II, p. 295-302 (1990)
- 43) Yashima, S., Y. Kanda, T. Sasaki, M. Iijima and F. Saito : “Mechanical Properties of Brittle Materials and Their Single Fracture under Dynamic Loading”, *Kagaku Kogaku*, **37**, 1218-1226 (1973)
- 44) Bond, F. C : “Constant Work Index from the Crack Length”, *Engr. and Min. J.*, **164**, 108-109 (1963)