研究報告

攪拌ミルを用いた自生粉碎による 微粒子の製造に関する実験的検討

神田 良 照,* 長谷川 政 裕,* 松 野 利 哉*
浜 田 洋,* 海 老 晋 輔*

Production of fine particles by Autogenous Grinding with a Stirred Mill

by

Yoshiteru Kanda†, Masahiro Hasegawa†, Toshiya Matsuno†
Hiroshi Hamada† and Shinsuke Ebi†

In order to study the influence of feed particle size on energy efficiency for production of fine particles, autogenous grinding tests were carried out using a stirred mill. The mill used was made of stainless steel and its volume was about 5.5 liters. The impellers were always run at a rotational speed of 69 rev/min. The sample used was limestone. The material was charged 5 kg and the feed size were 2.0 ~ 1.3, 1.3 ~ 1.0 and 1.0 ~ 0.67 cm, respectively. The ground products were sieved in the size range from the feed size to 3 μm .

As a result, it was found that the energy consumption to produce the particles finer than 3 μm decreased with increase in the feed size and it became minimum when the feed size was closer to the distance between the top edge of the impeller and the wall of mill.

Key Words: Stirred Mill, Autogenous Grinding, Energy Efficiency Micronized Limestone

1. 緒 言

近年、微粒子、特にサブミクロン粒子への関心の高まりとともに、微粒子製造法の一つである粉碎技術もより一層の微粉化へと研究が進められている。分級装置を組み入れた粉碎プロセスや新しい粉碎機の開発が

行われ微粉碎の重点は、サブミクロン粒子の製造へと移ってきている。微粒子製造用として現在用いられている粉碎機は、最も一般的なボールミル、振動ミルから小型で衝撃力を大きくとれる遊星ミル、また剪断力を利用した新しいタイプのミルまで多種多様である^{1),2)}。粉碎で微粒子、超微粒子を作る方法は二つに大別できる。一つは粒子径の減少とともに粒子数が増加するので、各粒子と粉碎媒体との衝突確率を上げ粒子全体を細かくしていく方法^{3),4)}と、他の一つは摩耗、摩砕による表面粉碎で砕料の一部を微粉にする方法^{5),6)}である。

平成2年8月22日受付

* 山形大学工学部物質工学科, 〒992 米沢市城南4-3-16

† Department of Materials Science and Engineering,
Yamagata Univ., Jonan 〒992 Japan.

微粉碎機として最近用いられてきている攪拌ミルは、粉碎媒体と砕料を攪拌翼で攪拌、混合することにより、媒体と砕料粒子との衝突確率を上げ微粉を得る方法で、前者の一例である。

本報告においては後者の例として、この攪拌ミルを用いて粉碎媒体を入れない、いわゆる自生粉碎を行い砕料粒子相互の摩擦による微粒子の製造を試みた。自生粉碎の利点は、粉碎媒体の摩耗による不純物の混入が少ないこと、粉碎比が大きいこと、粉碎容器内への充填砕料質量を大きくすることが出来ることなどがある。ここでは試料として石灰石を用い、3種類の供給粒子径について翼回転数を一定にして粉碎実験を行い、供給粒子径と粉碎エネルギーとの関係を検討した。以下にその結果を報告する。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

2. 実験装置および実験方法

2.1 試料

用いた試料は、石灰石でその物性を Table 1 に示した。砕料供給粒子径は、6.7~10 mm, 10~13 mm, 13~20 mm の三種類で JIS 標準ふるいを用いて整粒した。供給粒子径は、後述する攪拌翼先端と、粉碎容器内壁との間隔より小さい範囲とし、砕料充填質量は、砕料の見かけ体積が砕料容器内容積の 60~70% となる 5 kg とした。

2.2 実験装置

粉碎実験に用いた攪拌ミルは、三井三池化工機株式会社製のアトライター D 型である。その詳細図を Fig. 1 に示したが、モーター、トルク変換器、粉碎容器、シグナルコンディショナー、コンピュータから構成されている。粉碎容器は、Fig. 2 に示した円筒形であり、内容積は、5.5 liter で、SUS 304 鋼板製である。また外周には、ウォータージャケットが取り付けあ

Fig. 2 Grinding apparatus.

Table 1 Properties of limestone.

Particle density	Young's modulus	Poisson's ratio	Work index	Hardgrove grindability index	Vicker's hardness	Moh's hardness
[kg/m ³]	[Pa]	[-]	[kWh/t]	[-]	[kg/mm ²]	[-]
2.7×10^3	6.8×10^{10}	0.32	9.4	73	115	4

り粉碎実験時には水道水を流して冷却した。

攪拌翼は、焼入鋼製の円柱形で、回転軸に12本取り付けてある。回転軸の回転数は可変式となっている。なお、攪拌翼先端と粉碎容器内壁との間隔を ℓ (= 23.5 mm) とし、供給粒子径の無次元化に使用した。

2.3 実験方法

本実験においては摩砕による微粒子の製造を目的としたため、粉碎実験は本装置で最も攪拌翼の回転数の少ない毎分69回転で行った。粉碎時間は供給粒子径により多少異なるが最大180分までである。各粉碎時間毎に全試料を取り出し、粒子径分布を測定した。粒子径分布の測定は、JIS標準ふるい $2^{1/2}$ 系列のふるいで行った。使用したのは目開き13, 10, 6.7 mm, 4.760 mm (4 mesh), 3.360 (6), 2.380 (8), 1.680 (10), 1.190 (14), 0.840 (20), 0.590 (28), 0.420 (35), 0.297 (48), 0.210 (65), 0.149 (100), 0.105 (150), 0.074 (200), 0.053 (270), 0.037 (400) の18種類のふるいと20, 10, 5, 3 μm の4種類のマイクロシープの合計22種類である。ふるい分け条件は、供給粒子中の最小粒子径から4.760 mm (4 mesh) までは乾式手ふるいで、0.149 mm (100 mesh) まではロータップシューカーで10分間ふるった。また100 mesh以下のふるい分けについては、100 mesh以下の粉碎産物を円錐四分法により約40 g サンプルングし、150 mesh用には10 g, 200 mesh, 270 mesh用には5 g, 400 mesh用には3 gを使用して湿式手ふるいで、20 μm は3 gを用いて超音波洗浄器を使用した湿式手ふるいで、10, 5 μm は1 g, 3 μm は0.5 gの試料を用い超音波洗浄器と振動ふるい器を用いて分散しながら、洗浄器とふるい液面との落差を利用して水を、網目を通過させることによりふるい分けした⁷⁾。湿式ふるい分けにおいては、約50°Cで6時間以上乾燥の後、ふるいごと質量を測定しふるい下質量分率を求めた。粒子径分布測定終了後、100 mesh以下の湿式ふるい分け用にサンプルングした約40 gを除いた残りの砕料をふたたび粉碎容器内に戻し粉碎実験を行い、同様な実験を繰り返した。

2.4 粉碎エネルギーの測定

モーターとミルの間に設置したトルク変換器で軸にかかるトルクを検出し、シグナルコンディショナーで増幅し、A-Dコンバータを介してコンピューターに取り込んだ。取り込んだトルクと回転数から動力を求め、動力の変動を粉碎時間に対してプロットし、図積分し

て粉碎エネルギーを求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 粉碎産物の粒子径分布

本実験で供給粒子径の最大である13~20 mmの粉碎時間による粒子径分布の変化をFig. 3 (a)に示した。粒子径分布は、ブロードな分布を示し、左側の微粉部分では中央部分に比べ傾きが大きくなっている。このことから攪拌ミルの自生粉碎においては、粒子径の大きな粒子の摩砕から直接小さい粒子が生じることがわかる。

次に供給粒子径を小さくして10~13 mmとした結果

Fig. 3 (a) Cumulative distributions of ground products. ($x_f = 13 \sim 20$ mm)

Fig. 3 (b) Cumulative distributions of ground products. ($x_f = 10 \sim 13$ mm)

を Fig. 3 (b) に示した。これも Fig. 3 (a) と同様な粒子径分布を示している。Fig. 3 (a) と比較すると同じ粉碎時間で微粉の生成量は少なくなっている。さらに供給粒子径を小さくして 6.7~10 mm とした結果を Fig. 3 (c) に示した。粒子径分布は、Figs. 3 (a), (b) と同様な形であるが、供給粒子径が大きい場合と比べてさらに微粉の生成量は少なくなっている。

以上の結果、粒子径分布から見る限り、供給粒子径が大きい場合のほうがより微粉の生成が顕著であることがわかる。

3. 2 粉碎エネルギーの経時変化

粉碎に要した積算エネルギーを粉碎エネルギーとして定義し、各供給粒子径における粉碎エネルギーの経

Fig. 3 (c) Cumulative distributions of ground products. ($x_f = 6.7 \sim 10$ mm)

Fig. 4 Variation of energy consumption with grinding time.

時変化を見るために、Fig. 4 に、パラメータを供給粒子径として、粉碎時間と粉碎エネルギーの関係を示した。粉碎エネルギーは粉碎時間に対して両対数紙上で直線的に増加し、供給粒子径が大きいほど粉碎エネルギーも大きくなっている。しかし粉碎時間が増加するにつれてその差は小さくなっている。これは、Figs. 3 (a), (b), (c) からわかるように供給粒子径が大きい程粉碎が進むためミル内の粒子径分布が、供給粒子径によらず似かよった状態になってくるためと思われる。

3. 3 微粉碎性の評価

これまでの結果は、供給粒子径を大きくすると微粉も多く生成されるが、粉碎エネルギーも増大することを示している。それ故、微粉生成のエネルギー効率を調べる必要がある。ここでは微粉碎性の評価として測定した粒子径分布の下限である $3 \mu\text{m}$ 以下の生成量に対するエネルギー効率を調べた。Fig. 5 に粒子径 $3 \mu\text{m}$ 以下の質量分率の粉碎エネルギーによる増加を示した。Fig. 5 は、供給粒子径の大きな場合程、効率よく微粉が生成していることを示している。また、粉碎初期においては、両者の間には直線関係が成立するが、粉碎エネルギーの増加と共にエネルギー効率が低下し、この低下は、供給粒子径が小さくなるにしたがい早く現れており、攪拌ミルの自生粉碎においては供給粒子径を大きくする方が操作上も良いことがわかる。微粉が効率よく得られるのは、Fig. 5 において直線関係が成立し、勾配が 45 度である粉碎初期であるため、この関係を求めると次式となった。

$$Q_3 = a \cdot E \quad (1)$$

Fig. 5 Variation of mass fraction finer than $3 \mu\text{m}$ with energy consumption.

ここで a は、供給粒子径によって決まる値である。 a の値を攪拌翼先端とミル内壁との間隔 ℓ により無次元化した無次元供給粒子径に対してプロットすると、Fig. 6 になった。Fig. 5 に示した粉碎エネルギーは、砕料を入れない空運転でのエネルギーを差し引いた値であるため、Fig. 6 を原点を通る直線で近似しその関係を求めると次式となった。

$$a = 5.4 \times 10^{-5} \cdot (x_f / \ell) \quad (2)$$

ただし、 x_f はミル内へ供給した砕料の最大粒子径である。Eq. (2) を Eq. (1) に代入することにより、 Q_3 と x_f の関係式が導ける。その関係を Eq. (3) に示した。

$$Q_3 = 5.4 \times 10^{-5} \cdot (x_f / \ell) \cdot E \quad (x_f < \ell) \quad (3)$$

Eq. (3) と実験値とを比較するために、Fig. 5 において直線関係の成立した $x_f = 20$ mm, 7 点, $x_f = 13$ mm, 4 点, $x_f = 10$ mm, 2 点について整理した結果を Fig. 7 に示した。

Fig. 6 Relationship between a and dimensionless feed size.

Fig. 7 Comparison of calculated and experimental data.

Eq. (3) は、 x_f が大きくなるほど、同一粉碎エネルギーに対して $3 \mu\text{m}$ 以下の粉碎産物が多くなることを示している。そこで、供給粒子径が $20 \sim 24$ mm で x_f が ℓ より大きい砕料についても粉碎実験を行った。その結果は、攪拌翼とミル壁との間にかみ込まれた砕料が一度に破壊したり、またかみ込まれたまま粉碎されずに攪拌翼の回転を止めることなどが起こり、本論文で目的とした砕料相互の摩擦実験が不可能であった。それ故に、Eq. (3) の実験式の適用できる供給粒子径 x_f の範囲は $x_f < \ell$ である。

3.4 分級粒子径を変えたときの粉碎エネルギーと粉碎産物の関係

これまでに述べてきたように、微粉碎効率は、供給粒子径が攪拌翼先端とミル壁との間隔 ℓ に近い、 $13 \sim 20$ mm の時が最も良かった。そこでここでは、供給粒子径が $13 \sim 20$ mm の実験結果について、分級粒子径を変えた時の粉碎エネルギーによる粉碎産物の増加量を調べた。Fig. 8 に粉碎エネルギーによるふるい下質量分率 Q_x の変化を分級粒子径 x_c をパラメーターとして両対数紙上に示した。直線関係が成立し、その関係は次式で表すことができる。

$$Q_x = b \cdot E^c \quad (4)$$

ただし、横軸の粉碎エネルギーは、Fig. 5 で Eq. (1) が成立した粉碎時間 40 分までを整理した式で、 $x_c = 3 \mu\text{m}$ の時は Eq. (1) に示したように $c = 1$ となる。 b , c の値は、Fig. 8 から明らかになるように分級粒子径 x_c により変化する。そこで各分級粒子径について Eq. (4) を最小二乗法で決定し、Fig. 9 に指数 c の値の x_c によ

Fig. 8 Variation of mass fraction finer than x_c with energy consumption.

る変化を示した。 c の値は、 x_c の減少とともに増加しており、粒子径が小さい粉碎産物ほど、粉碎エネルギーの増加に対して効率よく得られていることがわかる。Fig. 9は、 x_c が $149\mu\text{m}$ (100 mesh)と $105\mu\text{m}$ (150 mesh)の間、 $10\mu\text{m}$ と $20\mu\text{m}$ の間で c との関係が変化している。図中には、 x_c の各範囲内で直線関係が成立するとして最小二乗法で求めた結果を示してある。係数 b の値についても Fig. 10に示したが同様のことが認められる。Fig. 9, 10に示した変化点については現在のところ以下のように考えている。

粉碎産物の粒度解析は、前述したように全粒子径について同一原理であるふるいわけで行ったが、ふるい分け操作は $149\mu\text{m}$ (100 mesh)までは乾式、 $37\mu\text{m}$ (400 mesh)までは湿式、 $3\mu\text{m}$ までは超音波による分散

を併用しての湿式ふるい分けのように多少異なっている。Figs. 9, 10に現れた x_c と b , c との関係の変化点は、このふるい分け操作の異なる粒子径と比較的近くなっている。しかし、Figs. 3(a), (b), (c)に示した粉碎産物の粒子径分布にはその影響が現れていないこと、また、ここには示さなかったが、粉碎効率の悪かった供給粒子径が $10\sim 13\text{mm}$, $6.7\sim 10\text{mm}$ について同様に x_c と b , c との関係を求めてみたが、Figs. 9, 10のような明確なる変化が見られなかったので粒子径分布測定操作上の違いによるとは考えにくいこと、さらに本実験で用いた石灰石は、日鉄鉱業(株)井倉鉱業所より御提供いただいた試料であるが、同鉱業所の石灰石については、平均結晶粒径が $15\mu\text{m}$ 前後であるとの報告⁸⁾がある。この値は、Fig. 9に示した x_c の小さい方の変化点に相当し、その10倍の $150\mu\text{m}$ は、 x_c の大きい方の変化点に相当しており砕料の特色を示す値とも考えられる。また(供給粒子径)/(産物の粒子径)で定義される粉碎比について見ると、 x_c の大きい変化点は粉碎比が約130となる粒子径、小さい変化点は約1300となる粒子径に現れていることになり、これは粉碎容器の寸法に影響を受ける値とも考えられる。今後、結晶粒径の異なる試料、あるいは非晶質の試料について粉碎実験を行うとともに、前述の b の値の違う粉碎装置を用いて実験し、より詳細な検討が必要である。

4. 結 言

摩砕、摩耗によって生ずる粒子は微粒子となることはよく知られた事実である。本報告においては、攪拌ミルを用いて、粉碎媒体を入れない、いわゆる自生粉碎を行い、砕料相互の摩砕作用による微粒子の製造を試みた。粉碎実験は、攪拌翼の回転速度を一定にして、粉碎容器内への供給粒子径を変えて行った。そして微粉碎性を粒子径 $3\mu\text{m}$ 以下の生成量で評価した。その結果、微粒子を効率よく得るためには、供給粒子径を小さくするよりは、攪拌翼先端とミル内壁との間隔に近い粒子径の砕料を原料とした方が良いことがわかった。以上の結果は、攪拌ミルを用いた自生粉碎において、ミル内への供給粒子径、目的とする粉碎産物の粒子径が変化した時のミル設計上の参考資料となるものと考えている。

最後に、本研究に対して御協力いただいた三井三池化工機株式会社、社団法人米沢工業会に感謝の意を表

Fig. 9 Relationship between c and cut size.
($x_f = 13\sim 20\text{mm}$)

Fig. 10 Relationship between b and cut size.
($x_f = 13\sim 20\text{mm}$)

します。

Nomenclature

E ; Energy consumption	[J]
ℓ ; Distance between top edge of impeller and wall of mill	[23.5 mm]
n ; Rotational speed of impeller	[rev/min]
Q_x ; Mass fraction undersize	[-]
Q_3 ; Mass fraction finer than $3\mu\text{m}$	[-]
t ; Grinding time	[min]
T_r ; Torque	[kgf·m]
X_c ; Cut size	[mm], [μm]
X_f ; Maximum size in feed	[mm], [μm]
a ; Constant in Eq. (1)	[J ⁻¹]
b ; Constant in Eq. (4)	[J ^{-c}]
c ; Constant in Eq. (4)	

References

- 1) Kagaku Kogaku Kyokai : "Funryutai Kogaku" P 36~P 60, P 61~P 74, Maki Shoten (1985).
- 2) Funtai Kogaku Kai : "20th and 24th Gijutu Toron Kai Text", Funtai Kogaku Kai (1985, 1989).
- 3) Kanda, Y., Y. Abe, T. Hosoya, T. Honma and S. Yashima : Powder Technol., **58**, 137 (1989).
- 4) Kanda, Y., Y. Abe, T. Oyamada : J. Soc. Powder Technol., Japan **26**, 406 (1989).
- 5) Morohashi, S., Kato, S., Sawahata, S and S. Yashima : ibid, **10**, 316 (1973).
- 6) Morohashi, S. : Doctoral Thesis, Tohoku University (1987).
- 7) Kanda, Y., Y. Abe : J. Soc. Powder Technol., Japan, **27**, 404 (1990).
- 8) Yashima, S., Y. Kanda, T. Izumi and T. Shin-ozaki : Kagaku Kogaku, **36**, 1017 (1972).