粉碎媒体としてロッドを用いた振動粉碎[†]

長谷川政裕・本間寅二郎・神田良照

山形大学工学部 化学工学科^{††}

粉碎媒体として、種々の長さのロッド(棒鋼)を用いて振動粉碎を行い、粉碎速度および碎製物の粒度分布を検討した。また、ボール媒体に関してすでに得られている粉碎速度式を適用して、それぞれのロッドにおける最適充填率を求めた。その結果、各ロッドの最適充填率の条件下では、径と同程度の長さを有する形状のロッドを用いた場合が、最も粉碎性が良好であり、しかもこのロッドと同質量のボール媒体を用いた場合よりも効果的であることがわかった。ボールとロッドの粉碎性の相違は、媒体形状に起因するものと考えられる。本研究により、試料の粉碎能を考慮した適当な媒体形状の選択によって、粉碎性はさらに改善されることが示唆された。

緒 言

ファインセラミックスをはじめとする新素材産業の新しい展開により、微粉体および超微粉体の需要がますます高まり、粉碎操作に対してもそれらの要求が増加してきている。このような中で、振動粉碎機は他の粉碎機に比べて微粉体を容易にかつ効率良く得ることができるため、種々の分野で再び注目を集めてきている^{13,16,17,19,21}。これまで振動粉碎機に関しては、粉碎機構の解明^{1,2,7,8}、粉碎速度に及ぼす振動条件および操作条件の影響^{3,9,11,12,18,20,22}についての検討が多くの研究者によってなされている。しかしながら、粉碎速度や碎製物の粒度分布に大きな影響を及ぼすと考えられている粉碎媒体の形状などに関して詳細に報告されている例は見あたらない。Kelsallら⁶は連続の湿式ボールミルで、種々の形状の粉碎媒体を用いその影響を検討しているが、振動ミルに関してはボールの代わりにロッドを粉碎媒体として用いた例¹⁰が報告されてはいるのみである。ボールの代わりにロッドを媒体として用いた場合、碎製物の粒径が良く揃うことが大きな特徴であるが、微粉碎に対してはあまり用いられてはいない。そこで本研究では、ボール媒体の他に長さの異なる6種類の棒いわゆるロッドを使用し粉碎を行い、粉碎速度および粒度分布に及ぼす媒体形状の影響の調査して、ロッド媒体の有意性を実験的に検討しようとするものである。

1. 実験装置および方法

本実験で用いた装置は前報³⁾のものと全く同じであり、振動は上下方向の単調振動である。ミル容器および粉碎媒体として用いたロッドの形状と寸法、さらにミル内のロッドの運動に関係するパラメータの一つと考えられるミル長さに対するロッド長さの比 l/L を Fig. 1 に示す。容器は円筒形で、内容積は約 177cm^3 である。粉碎媒体は直径 6mm 、長さが $78, 68, 39, 20, 6.7, 3.0\text{mm}$ である6種類のロッドと直径 7.2mm のボールを用いた。なお、ミル容器および媒体いずれも軟鋼製(密度 7900kg/m^3)である。粉碎試料は、福島県産天然長石(密度 2550kg/m^3)をスタンプミルであらかじめ粉碎し、ふるい分けにより、 $74\sim 149\mu\text{m}$ の範囲に粒度を調整したものである。

実験はすべて振動条件一定(振幅 3.3mm 、振動角速度 167rad/s 、振動加速数 $Z=9.4$)で、回分・乾式で行い、粉碎媒体の種類および充填率、試料の充填率を変化させ、碎製物の比表面積の経時変化を測定した。粉碎媒体および試料の充填率は、前報³⁾と同様にミル内容積に対する媒体の充填体積の比および媒体真容積に対する試料真容積の比でそれぞれ定義した。

比表面積の測定は恒圧通気式比表面積計を用い、前報と同様の方法⁴⁾で行った。また、碎製物の粒子径分布の測定はマイクロシープを用いた超音波浴による湿式ふるい分けにより行った⁵⁾。すなわち、吊下型電磁式振動ふるい器と直径 75mm のマイクロメッシュシープ(目開き $74, 44, 20, 10, 8, 5, 3\mu\text{m}$ の7種類)を用い、ふるいを振動させふるい面に水を注ぎながら超音波をかけるという方法である。分級後、乾燥器中(40°C)で恒量になるまで乾燥させ、その質量を測定して粒度分布を求めた。

[†] 1989年9月5日受理；化学工学会新潟大会(新潟、1988年7月)にて発表

^{††} 〒992 米沢市城南4-3-16

Fig. 1 Dimensions of rods as grinding medium and a mill pot

2. 実験結果および考察

2.1 ロッド媒体による比表面積の経時変化

Fig. 2 は、最も長い 78mm のロッド ($l/L=0.98$) を用いて粉碎した場合の比表面積の経時変化である。試料充填率は一定で、パラメータはロッド充填率である。ロッド充填率 0.6 を除いて、比表面積は粉碎時間の増加に伴って増加し、その増加速度は次第に減少するという一般的な傾向がどの場合にも認められる。また、ロッド充填率を 0.2 から徐々に増加させると、 $J=0.55$ まではいずれの粉碎時間においても比表面積値は大きくなる。しかし、さらに充填率を上げると逆に比表面積値は減少し、最適値の存在が示唆され、この傾向は他の長さのロッドにおいても同様にみられた。

Fig. 3 は、ロッドおよび試料充填率がそれぞれ 0.53 および 0.16 の時の比表面積の経時変化をロッド長さをパラメータとして示したものである。ロッド長さが最も短い 3mm のロッド ($l/L=0.038$) を除けば、いずれのロッドにおいても Fig. 2 と同様の傾向が認められる。同一粉碎時間では、 $l/L=0.25$ のロッドを用いた場合が最も比表面積値が大きく、ロッドの種類により粉碎性に差が生じることがわかる。この比表面積の大小はロッド充填率や

Fig. 2 Effect of fractional rod filling on specific surface area of product as a function of grinding time

Fig. 3 Effect of rod length on specific surface area of product as a function of grinding time

試料充填率によって異なり、ロッド一個の重量あるいはロッド長さなどによって単純に整理できないことがわかった。そこで、これらのロッドの種類による粉碎性を比較するために、それぞれのロッドを用いた場合の最適ロッド充填率および最適試料充填率を求め比較検討を加えることにする。

2.2 最適ロッドおよび試料充填率

振動ボールミルの粉碎速度に関して、著者らは生成比表面積の関数として表現した Eq. (1) をすでに報告した³⁾。この式は単純であり、諸因子との相関が比較的容易でかつ限界比表面積を考慮する必要がない。

$$dS/dt = K(S - S_0)^{-N} \quad (1)$$

ここで、 K および N は実験によって定められる定数である。Eq. (1) を積分すると Eq. (2) を得る。

$$S - S_0 = k_1 \cdot t^{n_1} \quad (N \neq -1) \quad (2)$$

$$\text{ただし、} k_1 = \{K(1+N)\}^{1/N}, n_1 = 1/(1+N)$$

Fig. 4 Relationships between specific surface area produced and grinding time under various conditions

Fig. 4 は、 $l/L=0.98$ のロッドについて粉碎時間 t と生成比表面積 $S-S_0$ を両対数紙上にプロットしたものである。パラメータはロッドおよび試料充填率である。図より、いずれの場合も両者はほぼ等しい傾きを有する直線関係を示し、媒体としてボールを用いた場合と同様にロッドを用いた場合でも、Eq. (1) および Eq. (2) は十分に成立することがわかる。また、ロッド長さが異なる場合でも、直線の傾き n_1 はロッド毎に多少変化するものの、いずれのロッドを用いた場合でも両式は成り立つものと判断できる。ここで、Eq. (2) における定数 k_1 は、本実験範囲内ではロッドおよび試料充填率によって変化するものであり、この大小で粉碎速度の大きさを比較することが可能である。

Fig. 5 は、 $l/L=0.98$ のロッドについて試料充填率を一定として、 k_1 とロッド充填率との関係を示したものである。 k_1 の値はロッド充填率 0.55 で最大を示し、いわゆる最適ロッド充填率と考えられる。一般に、振動ボールミルにおけるボール充填率の最適値は、0.7～0.9 程度されており、ロッドの場合がこれに比べて若干低くなっているが、これはロッドとボールの充填時における空隙率の差によるものと思われる。

次に最適試料充填率に関してであるが、 k_1 の値は試料充填率が小さいほど増加し、粉碎速度は大きくなる。しかしながら、処理量を考慮すれば試料充填率の小さい方が粉碎効果が良いとは一概にはいえない。そこで、 k_1 の値に供給試料の重量を乗じて、碎製物全体の表面積の増加速度を算出し、試料充填率との関係を $l/L=0.98$ のロッドについて示したのが Fig. 6 である。図より、 $k_1 \cdot W_f$ の値は試料充填率 0.53 付近で最大となることがわかる。

Fig. 5 Plots of k_1 vs. fractional rod filling

Fig. 6 Plots of $k_1 \cdot W_f$ vs. fractional powder filling

本報では、 $k_1 \cdot W_f$ が最大値を示す試料充填率を最適試料充填率とした。その他のロッドについても、同様に整理してそれぞれの最適充填率を求めた。その結果を Table 1 に示す。なお、Table 1 には比較のためボール媒体の場合も示してある。最適ロッド充填率は、 $l/L=0.85$ のロッドを除けば、0.5～0.55 の範囲にある。また、最適試料充填率は媒体の種類にかかわらず 0.53 程度であることがわかった。なお、ボール媒体の最適充填率がやや大きく 0.67 となっているが、これはボールとロッドとの充填時の空隙率が異なるためであり、実際に充填されているボールの重量は、 $l/L=0.49$ のロッドの場合と全く同じであった。

Fig. 7 は、本実験で用いたそれぞれの粉碎媒体の最適ロッドおよび試料充填率における比表面積の経時変化を、比較検討したものである。ロッド長さが比較的小さい媒

Table 1 Optimum fractional rod and powder fillings

l/L	n_1	J	U
0.98	0.65	0.55	0.53
0.85	0.80	0.66	0.53
0.49	0.90	0.50	0.53
0.25	0.85	0.52	0.53
0.084	0.73	0.53	0.53
0.038	1.3	0.53	0.53
($\phi 7.2$)	1.1	0.67	0.53

体 ($l/L=0.084$ および 0.038) では、生成比表面積が S 字形を示すいわゆる Rose 曲線が認められる。粉碎時間 6000 s 以上になると、ロッド長さがロッドの直径と同程度ロッド ($l/L=0.084$) を用いた場合の比表面積値が最大となり、直径 7.2mm のボールを用いた場合よりも粉碎は進行することがわかる。このことは、微粉領域ではボールよりロッドの方が粉碎速度は大きくなると報告した Kelsall⁶⁾ の結果と一致する。また、粉碎初期において最も低い比表面積値を示した円盤状のロッド ($l/L=0.038$) も時間の経過とともに、 $l/L \geq 0.25$ の長いロッドやボールの場合よりも比表面積値は大きくなる。これに対して、 $l/L=0.85$ や 0.98 などのロッドは粉碎時間の割にはそれほど粉碎が進行しないようである。なお、比較のためにここで用いたボールは、 $l/L=0.084$ のロッドと体積、質量がほぼ同じものである。

2.3 反復積算粉碎と完全連続粉碎

本報におけるこれまでの粉碎実験 (Fig. 2~Fig. 7) では、比表面積測定のためミル内の試料は排出、サンプリングおよび再充填が繰り返されたものであり、粉碎時間は積算時間である。しかしながら、実際の回分粉碎プロセスでは目的粒径に達するまで完全に密閉して連続運転するのが普通である。これらの 2 つの粉碎様式、すなわち反復してサンプリングを行い粉碎時間が積算されていく様式 (反復積算粉碎) と完全密閉して所定時間連続して粉碎する様式 (密閉連続粉碎) では、同一粉碎条件下でも比表面積の値は若干異なることが知られている^{14,15)}。そこで、本実験でもその粉碎様式による粉碎性の相違を検討してみた。Fig. 8 は、それぞれの粉碎媒体の最適条件における粉碎時間 6000s の比表面積を l/L に対して示したものである。白のプロットが反復積算粉碎で、黒のプロットが密閉連続粉碎である。なお、図には比較のため 7.2mm のボール媒体の場合も示してある。 $l/L=0.25$ および 0.49 のロッドの場合を除いて、2 つの粉碎様式での比表面積の相違はわずかであり、積算粉碎が連続粉碎より粉碎が進行するという傾向¹⁴⁾ は認められなかった。しかし、 $l/L=0.25$ および 0.49 のロッドでは、連続粉碎

Fig. 7 Effect of rod length on specific surface area of product under optimum conditions

Fig. 8 Comparison of cumulative grinding with successive grinding

の場合の値が異常に低くなっているのがわかる。これは、粉碎直後のミル内のロッドの状態を見てもわかるように、規則正しく充填して粉碎を開始したこれらのロッドが、粉碎開始後ある程度の時間経過とともに全く無秩序な状態になるためである。すなわち、積算粉碎では粉碎を再開するときにロッドを規則正しく充填し直すのに対して、連続粉碎では無秩序になったロッド同士が互いの運動を妨害し合うようになるため粉碎が進行しなくなるものと考えられる。したがって、 $l/L=0.25$ および 0.49 のロッドは粉碎媒体として、あまり好ましくないものといえる。Figs. 7 および 8 から、粉碎時間 6000s 以上の微粉碎領域では、 $l/L=0.084$ のロッドがボール媒体よりも粉碎効果は大きく、きわめて有効であると判断できる。

2.4 碎製物の粒度分布に及ぼすロッド長さの影響

Fig. 9 は、それぞれの媒体を用い、密閉連続粉碎で得

Fig. 9 Effect of rod length on size distributions at grinding time of 6000s

られた碎製物の粒度分布を示したものである。いずれの種類のロッドにおいても、最適ロッドおよび試料充填率であり、粉碎時間は6000sの場合である。図より、分布曲線の形は、おおよそ三つに大別できるように思われる。すなわち、 $L/L=0.25$ および 0.49 のロッドの場合、 $L/L=0.98$ および 0.85 のロッドの場合、さらに $L/L=0.038$ 、 0.084 のロッドおよび $\phi 7.2\text{mm}$ ボールの場合である。

Fig. 10は、これらの特徴をより明確にするために、頻度分布をとって示したものである。いずれのロッドにおいても、ピークが二つ存在する二峰性の分布を示す。 $L/L=0.49$ のロッドでは、 $3\mu\text{m}$ に小さなピークがあるものの、 $90\sim 100\mu\text{m}$ に大きなピークがあり、供給した粒子がまだかなり残っていることがわかる。 $L/L=0.98$ ではピークが $40\mu\text{m}$ 付近と $3\mu\text{m}$ にあり、供給粒子はほとんどなくなっており、分布の範囲が他の媒体を用いた場合に比べて狭くなっている。これは、1本のロッドで多くの碎料を同時に衝撃するため、粗粒子が優先的に粉碎されて微粒子は粉碎をまぬがれるからであり、ロッド媒体による特徴がよく表れている。したがって、粒子径分布の範囲の狭い微粉を目的にする場合には、このような長いロッドも有効であると考えられる。本実験で用いた媒体の中で、1個当たり最も軽量である $L/L=0.038$ のロッド (0.67g) では、碎料を粉碎するというよりむしろ碎料表面を削るという作用が主であるため、 $20\sim 70\mu\text{m}$ の中間の粒子が少なく、 $3\mu\text{m}$ の粒子が多くなると思われる。 $L/L=0.084$ のロッドは $\phi 7.2\text{mm}$ ボールの場合とほぼ類似した頻度分布を示すが、 $L/L=0.084$ のロッドの場合が $3\mu\text{m}$ のピークが高く、かつ供給粒子が少なくなっており、粉碎はボールの場合よりはるかに進行しているのがわかる。 $L/L=0.084$ のロッドは、ロッド径とロッド長さがほぼ等しく、最もボール媒体に近い形状のものである。以下に、このロッドとボール媒体による粉碎性

Fig. 10 Dependence of size frequency distributions on different grinding media

の相違について若干考察する。

振動粉碎においては、粉碎媒体間あるいは媒体とミル壁間に碎料が挟み込まれ、媒体からの衝撃エネルギーを受けることによって粉碎が進行する^{2,3,8,18)}。すなわち、粉碎性は媒体の有する衝撃エネルギー、碎料が媒体同志あるいは媒体とミル壁間に挟み込まれる確率、碎料の粉碎能によって決定される。しかしながら、 $L/L=0.084$ のロッドと $\phi 7.2\text{mm}$ のボールは、媒体1個の体積および質量がほぼ同程度であり、実験時の充填個数もあまり大差ない。したがって、本実験におけるこれらの媒体による粉碎性の差は、その形状の違いから生じるものと考えられる。ここで、これらの媒体同志の接触を考えると、ボールの場合はすべて点接触であるのに対して、ロッドは線接触あるいは面接触する場合もあり、それだけ碎料が挟み込まれやすくなる。すなわち、媒体間の接触面積の大きい方が粉碎性は向上すると考えられる。また、このロッドはボールと同様に運動しやすく、かつボールにない鋭いエッジを有することが、微粉生成に有利に作用していることも十分に考えられる。

しかし、このロッドを粉碎媒体として用いる場合には、本実験で用いた長石のように、碎料の粉碎能がそれほど小さくない場合に初めて有効になると思われる。なぜなら、媒体間の接触面積の大きさは碎料に与えるべき衝撃エネルギーの分散につながり、粉碎能の小さい碎料に対しては、逆に粉碎性を低下させる原因にもなりかねないからである。また、長石よりもはるかに粉碎能が大きく脆い碎料では、媒体の総表面積の大きい $L/L=0.038$ のロッドが最も効果的になることもありうるだろう。

これらの結果は、試料の粉碎能を考慮して適当な形状の媒体を選択すれば、振動粉碎における粉碎性はさらに

向上する可能性があることを示唆するものである。

結 言

粉碎媒体として種々の長さのロッドを用いて振動粉碎を行い、粉碎速度および碎製物の粒度分布を検討した。その結果、それぞれのロッドの最適充填率の条件下では、ロッド径と同程度の長さを有するロッドが、微粉碎領域では最も粉碎性が良く、さらにこのロッドと同質量のボール媒体を用いた場合よりも良好な粉碎性を示すことがわかった。この粉碎性の相違は媒体形状に起因するもので、試料の粉碎能を考慮した媒体形状の適当な選択が、粉碎性の向上につながると考えられる。

〔謝 辞〕 本研究の実験に際して小林孝、高橋久美、牛腸智、結城剛の諸氏の協力を得た。ここに記して感謝の意を表する。

Nomenclature

D	= cumulative undersize percent	[%]
d_p	= particle size	[μm]
f	= frequency percent	[%/2 μm]
J	= fractional rod or ball filling (ratio of packing volume of rods or balls to internal volume of mill pot)	[-]
K	= constant in Eq. (1)	[$\text{m}^{2(1+N)}/\text{kg}^{(1+N)} \cdot \text{s}$]
k_1	= experimental constant defined by Eq. (2)	[$\text{m}^2/\text{kg} \cdot \text{s}^{n_1}$]
L	= length of mill pot	[m]
l	= length of rod	[m]
N	= exponent in Eq. (1)	[-]
n_1	= exponent in Eq. (2)	[-]
S	= specific surface area of product	[m^2/kg]
S_0	= specific surface area of feed	[m^2/kg]
t	= grinding time	[s]
U	= fractional powder filling (ratio of net volume of feed material to net volume of rods or balls)	[-]
W_f	= weight of feed material	[kg]

Literature cited

- 1) Bachmann, D.: *VDI-Zeit.*, **84**, 43 (1940)
- 2) Batel, W.: *Chem.-Ing.-Tech.*, **30**, 567 (1958)
- 3) Hasegawa, M., T. Honma and Y. Kanda: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 343 (1989)
- 4) Honma, T., M. Kuriyama, M. Hasegawa and Y. Kanda: *ibid.*, **11**, 311 (1985)
- 5) Kanda, Y., Y. Abe and H. Sasaki: *Powder Technol.*, **56**, 143 (1988)
- 6) Kelsall, D.F., P.S.B. Stewart and K.R. Weller: *ibid.*, **8**, 77 (1973)
- 7) Kousaka, Y., N. Maki and T. Yoshida: *Kagaku Kogaku*, **37**, 180 (1973)
- 8) Kousaka, Y., S. Tanaka and T. Yoshida: *ibid.*, **37**, 713 (1973)
- 9) Nishitake, S.: *J. Soc. Material Science, Japan*, **16**, 337 (1967)
- 10) Nishitake, S. and K. Tokunaga: *Chemical Engineering (in Japanese)*, **13**, 29, Kagaku-Kogyo-Sha, Tokyo (1968)
- 11) Rose, H.E.: *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **38**, 107 (1960)
- 12) Rose, H.E. and R.M.E. Sullivan: "Vibration Mills and Vibration Milling", 102 (1961), London
- 13) Sasaki, N. and K. Murakami: *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **22**, 342 (1985)
- 14) Suganuma, A., S. Nakamura and T. Hamada: Preprints of the 52th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, Nagoya, p.190 (1987)
- 15) Suganuma, A., K. Kainuma, Y. Hasegawa and T. Hamada: Preprints of the 53th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, Sendai, p.123 (1988)
- 16) Suzuki, K., Y. Kuwahara and M. Mizuno: *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **20**, 82 (1983)
- 17) Suzuki, K. and Y. Kuwahara: *J. Chem. Eng., Japan*, **19**, 191 (1986)
- 18) Tamura, K. and T. Tanaka: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **9**, 165 (1970)
- 19) Tsunekawa, M., Y. Yoshida and T. Takamori: *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **25**, 88 (1988)
- 20) Vedaraman, R., N.M. Raghavendra and D. Venkateswarlu: *Powder Technol.*, **4**, 313 (1970/71)
- 21) Wen, S.B. and C.K. Chen: *ibid.*, **55**, 11 (1988)
- 22) Yamamoto, H., Y. Kuwahara and S. Yashima: *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **22**, 335 (1985)

Vibration Milling Using Rod Media

Masahiro Hasegawa, Torajiro Honma and Yoshiteru Kanda

Dept. of Chem. Eng., Yamagata Univ., Yonezawa 992

Key Words : Grinding, Vibration Mill, Grinding Medium, Rod, Specific Surface Area, Grinding Rate, Size Distribution

Vibration milling was carried out using several kinds of rod media of various lengths, and the grinding rate and size distributions of the product were investigated. The optimum values of fractional rod filling in all grinding media used were determined by application of the grinding rate equation proposed in the previous paper. It was found that under optimum conditions grinding by use of the rod whose length is similar to its diameter was the most effectively performed among all media. The difference in grinding effect between rod and ball media was attributed to their shapes. These results suggested that the selection of appropriate media based upon the grindability of material led to the improvement in grinding effect.

~~~~~