ステンレス改質-カオリン粉体の湿式摩砕 における速度論的検討 (第 I 報)

武 林 敬*・小石真純*・野呂俊一**

Study on Kinetic Mechanism in Wet Grinding of Stainless Modified-Kaolin (I)

Hitoshi TAKEBAYASHI*, Masumi KOISHI*
and Shun'ichi NORO**

Abstract

The object of this paper is to investigate the kinetic mechanism in wet grinding of kaolin by using a centrifugal rotating-type ball mill. In the experiments previously reported, kaolin was mechanically ground in water by alumina balls at three rotating numbers of 230, 350 and 500 rpm and, at the same time, stainless steel lining wall was gradually wore away by hard strikes with both alumina balls and kaolin particles. Then, stainless steel powder liberated was physically adsorbed on the surface of ground kaolin. In this paper, therefore, the authors studied on the kinetic mechanisms of both the grinding of kaolin and the physical adsorption of stainless steel powder on the surface of kaolin. From the study by proposed analysis methods I, II and III, the authors recognized the following results:

(1) As regards the grinding degree of kaolin, it was found that it is necessary to calculate the grinding rate constant of kaolin from the proposed analysis method III taking into the consideration of the grinding resistance of stainless steel powder to kaolin.

(2) The physical adsorption rate constant of stainless steel powder on the surface of kaolin was obtained by calculation of proposed analysis method II.

(3) After calculating the grinding rate or physical adsorption rate constants from the gradient at regular grinding intervals, these values were plotted against grinding degree. In consequence, the existence of three regions, such as grinding induced region, transition grinding region, and steady state grinding region was clearly found.

要 旨

カオリンの遠心回転型ボールミルによる水中摩砕過程

昭和 51.7.6 受理

* 東京理科大学 薬学部
東京都新宿区市ヶ谷船河原町 12

** 明治薬科大学
田無市谷戸町 1-22-1

の速度論的検討を行なった。

カオリンは、摩砕されると同時に、ボールミル内壁に
ライニングしてあるステンレススチール壁を切削・ハク

* Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science
University of Tokyo
12, Ichigaya Funagawara-machi, Shinjuku-ku,
Tokyo, Japan

** Meiji College of Pharmacy
1-22-1, Yato-chô, Tanashi-shi, Tokyo, Japan

離する性質があり、この場合の挙動は回転数変化によって影響される。

著者らは、すでに 230, 350 および 500 rpm の各回転数において、摩砕度、ステンレススチール超微粉のカオリンへの物理吸着量などの経時変化を求め報告した⁴⁾⁵⁾。そこで本報では、この測定データを基にして、カオリンの摩砕の速度論的検討を試みた。さらに、この際に 3 種の解析法を提案して検討した。

その結果、(1) 摩砕度に関しては、ステンレススチール超微粉のカオリンに対する摩砕抵抗を考慮したうえで、カオリンの摩砕速度定数を提案の解析法Ⅲより求める必要のあることがわかった。ただし、完全な解析法とはいえないので、今後さらに検討する予定である。

(2) ステンレススチール超微粉のカオリン表面への物理吸着における物理吸着速度定数は、提案の解析法Ⅱで求められた。

(3) 摩砕度およびステンレススチール超微粉のカオリン表面への物理吸着量と摩砕時間との関係をプロットした。そして、そのグラフの任意摩砕時間における接線から摩砕速度定数および物理吸着速度定数を求めた。これらと摩砕度をプロットすると摩砕誘導領域、遷移摩砕領域および定常摩砕領域の存在が明確になった。

1. 緒 言

粉体が粉碎されるとき、その粉碎量・粉碎効果の表示は、一般に粉碎物の粒度および表面積の変化で示すことが行なわれている¹⁾。従来活用されている代表的な粉碎理論には、Rittinger, Kick および Bond の考え方があ。Rittinger は、「粉碎に要するエネルギーは材料の表面積の増加に正比例する」として取り扱っている。Kick は、「幾何学的に相似な 2 つの物体がまったく相似の変形をうける場合、これに要する粉碎仕事の量は、両粉体の体積または重量に比例する」としている。ところで、Bond は、「一定重量の均一被砕物に加えられ、粉碎に有効に消費された全仕事は、粉碎生成粒子の直径の平方根に逆比例する」と提案し扱っている。

以上のような粉碎理論の基本的な考え方を考慮し、著者らは、ステンレス改質-カオリン粉体の湿式摩砕における摩砕速度の検討を試みた。

しかしながら、湿式摩砕では、たとえばカオリンの湿式摩砕を例にとると、その初期段階におけるカオリン鉱物に対する摩砕力は、乾式粉碎に比べて弱いへき開力および弱い破砕力によると考えられている²⁾。したがって、このような観点から前述のような粉碎理論の適用に際しては、十分な配慮が必要であらう。

ところで、くり返し粉碎や摩砕などのような破砕における形式は、次のような 4 つの群に分類できる³⁾。すなわち、破砕における表面の発生（微細化）と内部エネルギーの増大（格子不整）の観点に立って整理される。具体的には、(a) 粉碎によって比表面積と内部エネルギーがともに増大するもの、(b) 比表面積と格子不整がともに粉碎の途中で一度極大値を示すもの、(c) 比表面積は極大値を示すが、格子不整は増大して限界値を示すもの、(d) 比表面積は増大して限界値になるが、内部エネルギーは極大値が現われるもの、などである。

カオリンの湿式摩砕では、(a) 型に相当することが既報⁴⁾⁵⁾で確かめられている。

そこで、本報ではこの結果を活用し、さらに摩砕の速度論的解析を行なったので以下に報告する。

2. 湿式摩砕に対する速度論的考察

摩砕において湿式摩砕という操作は、摩砕媒中で粉体の集団に対する破砕作用である。摩砕される粉体は、大きさおよび形状の異なった粒子の集団であって、これに加えるエネルギーの大きさが、この粒子群の摩砕の総量に関係することは当然であるが、一方では、摩砕はあくまでも個々の粒子の摩砕が基礎となって、これらの総計が摩砕の総量でなければならない。実際には、個々の粒子が種々の条件をもち異なった状態下におかれているため、摩砕理論の確立はきわめて困難である。

ところで、摩砕では個々の粒子に作用する力を測定することはできないので、粒子群になされた仕事量と、これによって生じた摩砕効果の相関を求めることによって代表することができる。粉体粒子の摩砕には、ある一定の大きさをもった外力による仕事を必要とする。この際、エネルギーは摩砕以外の仕事にも多く消費されるので、摩砕の正味の仕事はそのうちのきわめて小部分にしすぎない。このことは、湿式摩砕における問題点でもある。しかしながら、摩砕媒の効率、乾式摩砕よりもよい場合もあり、また摩砕媒によっても異なるので一概にはいいきれない。

本報では、遠心回転ボールミル（立型）内で行なった摩砕現象に対し、大別して 3 種の解析法を考え、それぞれの解析法に対し、速度論的理論式を導入し、実験値より数値計算を行ない考察を試みた。

本研究の摩砕条件下では、摩砕度（摩砕量の尺度として使用）は初期の急速摩砕につづいて、徐々に摩砕の極限値に達する。そして、それ以後では、摩砕度はほとんど増加しなくなる。すなわち、カオリンの形状や粒径は、摩砕時間とともに変化する。以上のような摩砕過程

で連続的な力を加えたことによって、摩砕量が増加していく現象は、熱力学における化学反応のように、速度論的にアナロジーすることが可能である。ここでは3種の速度論的解析法を考えた。

2.1 解析法 I

摩砕度の摩砕時間による変化をプロットしたグラフの各任意時間における接線から、摩砕速度定数 $\vec{k}_{g1}$ を求める方法。

摩砕度 g が摩砕時間 t の関数として表わされる場合、 $\vec{k}_{g1}$ は次式となる。

$$g=f_g(t), \quad \vec{k}_{g1}=dg/dt \quad (1)$$

つぎに、摩砕による粉体粒子の表面積増加に対応した、つまりステンレススチール粉の粉体粒子表面への物理吸着量 m に関しては、式(1)と同様に次式であらわされる。

$$m=f_m(t), \quad \vec{k}_{m1}=dm/dt \quad (2)$$

ここで、摩砕度 g および吸着量 m が摩砕時間の関数として数式化が困難な場合には、グラフの勾配を摩砕速度定数と近似する。

$$\vec{k}_{g1} \doteq \Delta g / \Delta t, \quad \vec{k}_{m1} \doteq \Delta m / \Delta t \quad (3)$$

2.2 解析法 II

摩砕の進行とともに摩砕効率が低下して、一定値に近づくことに着目した方法。

この解析では、摩砕時間に対する“被摩砕物の摩砕度の増加率”を、摩砕物の摩砕度の一次関数で表わすと、次式が成立する。

$$dg/dt = \vec{k}_{g2}(g_\infty - g) \quad (4)$$

ここで $\vec{k}_{g2}$ は摩砕速度定数、 g_∞ は長時間摩砕後の摩砕度、 g は任意時間の摩砕度である。

式(4)の変数分離の結果、

$$[1/(g_\infty - g)] dg = \vec{k}_{g2} \cdot dt \quad (5)$$

つぎに積分形に変形すると、

$$\int_0^g [1/(g_\infty - g)] dg = \int_0^t \vec{k}_{g2} \cdot dt \quad (6)$$

になる。

実際に積分を行ない、速度定数 $\vec{k}_{g2}$ について整理すると、

$$-\vec{k}_{g2} \cdot t = \ln [(g_\infty - g)/(g_\infty - g_0)] \quad (7)$$

ここで、 g_0 は摩砕時間0の時の摩砕度である。実際には未摩砕物の値である。

ステンレススチール粉がカオリン表面へ物理吸着したときの吸着量 m についても以下のように考えられる。

$$-\vec{k}_{m2} \cdot t = \ln [(m_\infty - m)/(m_\infty - m_0)] \quad (8)$$

ここで、 $\vec{k}_{m2}$ は物理吸着速度定数、 m_∞ は長時間摩砕後の物理吸着量、 m は任意時間後の物理吸着量、 m_0 は

未摩砕物の物理吸着量である。

上述のことにより、摩砕度の対数 $\ln [(g_\infty - g)/(g_\infty - g_0)]$ を任意摩砕時間 t で計算し、図示できれば、その勾配より $\vec{k}_{g2}$ を具体的に求めることができる。また、同様に $\vec{k}_{m2}$ も求められる。

2.3 解析法 III

この解析法は、つぎの考え方をういた。すなわち、乳化解時、分散相としての粒子数 n の増加は⁷⁾、分散方向では n に比例し、逆に合一方向は、 n^2 に比例するという仮定であるが、この考え方の活用である。

$$dn/dt = \vec{k}_n \cdot n - \overleftarrow{k}_n \cdot n^2 \quad (9)$$

ここで、 $\vec{k}_n$ は分散速度定数、 $\overleftarrow{k}_n$ は合一速度定数である。

この仮定を摩砕過程にあてはめてみる。すなわち、粉体の初期摩砕においては、摩砕速度定数 $\vec{k}_{s3}$ が大きく、純粋に衝撃的に摩砕するが、ある程度摩砕が進行したあとは、摩砕物の表面積の2乗に比例した抵抗力が働き、そして摩砕効率が低下する。摩砕物の表面積はやがて一定となり、摩砕速度がゼロになるという仮定である。今、この考えを数式化すると式(10)のようになる。

$$dS/dt = \vec{k}_{s3} \cdot S - \overleftarrow{k}_{s3} \cdot S^2 \quad (10)$$

変数分離して、

$$dS/[S^2 - (\vec{k}_{s3}/\overleftarrow{k}_{s3})S] = -\overleftarrow{k}_{s3} \cdot dt \quad (11)$$

に変形したのち積分形になおすと、

$$\int_0^S [(1/S) + \{1/(S_\infty - S)\}] dS = -\overleftarrow{k}_{s3} \int_0^t dt \quad (12)$$

となる。積分し整理すると、

$$-\overleftarrow{k}_{s3} \cdot t = \ln [S_0(S_\infty - S)/S(S_\infty - S_0)] \quad (13)$$

で与えられる。ここで、 S_0 は未摩砕物の表面積、 S_∞ は長時間摩砕物の表面積、 S は任意時間摩砕物の表面積である。すなわち、右辺の対数項を摩砕時間 t に対してプロットすれば、グラフの勾配から摩砕速度定数 $\vec{k}_{s3}$ が求まる。実際の計算では、任意時間後の摩砕度 $g = (s_0 - s)/s_0$ および長時間摩砕後の $g_\infty = (s_0 - s_\infty)/s_0$ より $s = s_0 - s_0 g$ および $s_\infty = s_0 - s_0 g_\infty$ の形に変形し、これらを式(13)に代入して計算する。よって、 $\vec{k}_{s3}$ を $\vec{k}g_3$ と定義すると

$$\ln [(1-g)(g_\infty - g)/(g_\infty - g_0)] = A - \vec{k}_{s3} \cdot t \quad (14)$$

として用いられる。Aは条件によって変わる値である。

さらに、次式より摩砕抵抗速度定数 $\vec{k}_{g3}$ が求まる。

$$\vec{k}_{g3}/\overleftarrow{k}_{g3} = g_\infty \quad (15)$$

なお、カオリンの湿式摩砕の実際の速度解析では、式(13)中の S_0 、 S_∞ 、 S の代りに摩砕物のピーク面積 (s_0 、 s_∞ 、 s) を用いた。

3. 実験方法および装置

3.1 試料, 摩砕実験および分析

使用したカオリンは, 旭鉾山先達山鉾区産出 (ASAHI 1-F) である。

摩砕には遠心回転型 ポールミル, Vortechs 5 型 (平野製作所製) を使用した。

なお, 本報告における“摩砕の速度論的検討”に用いた摩砕実験の測定データは, すでに本誌に報告⁴⁾したのでここでは詳細な説明を省略した。

速度解析に用いる摩砕度とステンレススチール粉含有量の測定は以下の手法を用いた。

摩砕度: 摩砕度はX線回折法で求めた。すなわち, カオリンのピーク面積強度の変化は (101) 面のピーク面積強度の変化を活用した。

ステンレススチール粉含有量: 含有量は, 蛍光X線分析法で求めた。すなわち, ステンレススチール粉の分析は, 主要構成成分の Fe, Cr, Ni の中で Fe の $K_{\alpha}=57^{\circ}49'$ を用いた。なお, カオリンに最初から含まれている酸化鉄による Fe の $K_{\alpha}=57^{\circ}49'$ のピーク面積は分析の際, 測定ピーク面積より差し引いて計算した。

3.2 電子顕微鏡

使用した透過型電子顕微鏡は, 日本電子製の JEM 100 B 型である。試料の調製は, 既報⁴⁾と同様にすくい上げ法を使用した。

なお, この際原料カオリンは摩砕で得られたステンレス改質-カオリン粉体よりも分散処理に注意をはらっておこなった。その理由は, 改質カオリンは, きわめて分散がよいが, 原料カオリンは分散が悪いことによる。

4. 実験結果および考察

4.1 カオリンの湿式摩砕過程のX線分析の結果

湿式摩砕におけるカオリンの摩砕度の経時変化を図-1 に示す。

回転数 230, 350 および 500rpm における摩砕度 ($s_0 - s$)/ s_0 は, 摩砕時間の増加にともなって増加し, ある時間後に一定摩砕度まで到達する。

つぎに, 前述の摩砕物について, ステンレススチール粉含有量の増加の摩砕時間に対するプロットでは, 図-2 のような結果となる。

なお, これらの結果は, 既報⁴⁾で詳細に考察したので簡単な説明にとどめる。

以下の湿式摩砕における速度論的解析は, 図-1 と図-2 のデータを活用して行なった。

Fig. 1. Changes of the grinding degree of kaolin with time at three rotating numbers.

(○) ground at 230rpm, (△) ground at 350rpm, (●) ground at 500rpm.

Note: Electron micrographs of original kaolin and stainless steel modified-kaolin ground for 30, 50, and 540 min at 500rpm.

Fig. 2. Increasing degree of stainless steel powder content with grinding time at three rotating numbers.

(○) ground at 230rpm, (△) ground at 350rpm, (●) ground at 500rpm.

Note: * stainless steel powder content

4.2 ステンレス改質-カオリン粉体の湿式摩砕における速度論的検討

4.2.1 解析法 I による検討

摩砕量の摩砕時間による変化をあらわすデータから, 予想される平均化された曲線を図-1 に示したように引き, その曲線を用いて任意時間間隔ごとの摩砕度の値を読みとり, 式 (3) を用いて摩砕速度定数を計算した。その結果を表-1 に示す。なお, 摩砕度は図-1 の縦軸のような百分率での表現ではなく, 単純に 3.1 項で計算した値を活用した。

図-3 は, 表-1 の摩砕速度定数を摩砕時間に対してプロットしたものである。

さらに, 図-4 は摩砕速度定数と単純に 3.1 項で求め

Table 1. Values of grinding degree and grinding rate constant for various stainless steel modified-kaolin at three rotating numbers

rpm →	230 rpm		350 rpm		500 rpm	
min ↓	Grinding degree <i>g</i>	Grinding rate constant <i>g/t</i> (1/min)	Grinding degree <i>g</i>	Grinding rate constant <i>g/t</i> (1/min)	Grinding degree <i>g</i>	Grinding rate constant <i>g/t</i> (1/min)
12.5	0.038	3.04×10^{-3}	0.100	8.00×10^{-3}	0.200	16.00×10^{-3}
25	0.076	3.04	0.185	6.80	0.300	8.0
37.5	0.114	3.04	0.250	5.20	0.370	5.6
50	0.150	2.96	0.310	4.80	0.425	4.4
62.5	0.188	2.96	0.360	4.00	0.480	4.4
75	0.225	2.96	0.405	3.60	0.520	3.2
87.5	0.262	2.96	0.448	3.44	0.560	3.2
100	0.298	2.88	0.480	2.56	0.590	2.4
125	0.365	2.67	0.530	2.00	0.640	2.0
150	0.405	1.60	0.560	1.20	0.682	1.68
175	0.435	1.20	0.590	1.20	0.710	1.12
200	0.462	1.08	0.620	1.20	0.730	0.80
250	0.580	0.92	0.660	0.80	0.760	0.60
300	0.540	0.64	0.690	0.60	0.790	0.60
400	0.573	0.33	0.735	0.45	0.813	0.23
∞	0.600	0.135	0.755	0.10	0.820	0.035

Fig. 3. Changes of grinding rate constant with time at three rotating numbers.

(○) ground at 230rpm, (△) ground at 350rpm, (●) ground at 500rpm.

た摩砕度をプロットしたものである。

これらの図から磨砕速度に関しては、初期の磨砕誘導領域の存在が顕著に認められる。低回転数 230rpm での磨砕においては、同じ速度で 100 分までゆっくりと磨砕が進行し、他方、高回転数 (350 および 500rpm) では、50 分ぐらいまでは急激に磨砕が進行する。

なお、100 分以後の磨砕速度においては、回転数にかかわらず同傾向の磨砕機構で磨砕が進行している。

以上のことは、図-3 の相関関係よりも図-4 の関係で

Fig. 4. Changes of grinding rate constant with grinding degree at three rotating numbers.

(○) ground at 230rpm, (△) ground at 350rpm, (●) ground at 500rpm.

の表示で顕著に確認できる。ただし、図-4 の横軸の単純な磨砕度は表-1 を参照すると明確になる。

いま、磨砕度のかわりに磨砕時間にもなっていて増加するカオリン表面へのステンレススチール超微粉の物理吸着量を、以上の磨砕度に関する考察と同様に活用してみよう。

Table 2. Values of both the contents of stainless steel powder and the physical adsorption rate constants of stainless steel powder at three rotating numbers

rpm →	230 rpm		350 rpm		500 rpm	
min ↓	Content of S. S. P.* m(w/w, %)	Phys. adsorp. rate const.** m/t (1/min)	Content of S. S. P.* m(w/w, %)	Phys. adsorp. rate const.** m/t (1/min)	Content of S. S. P.* m(w/w, %)	Phys. adsorp. rate const.** m/t (1/min)
12.5	0.10	8.00×10^{-3}	0.40	32.0×10^{-3}	0.82	65.6×10^{-3}
25	0.20	8.00	0.72	25.6	1.15	26.0
37.5	0.30	8.00	1.00	22.4	1.44	23.2
50	0.39	8.00	1.21	16.8	1.69	20.0
62.5	0.49	8.00	1.40	15.2	1.88	15.2
75	0.58	8.00	1.58	14.4	2.03	12.0
87.5	0.68	8.00	1.72	11.2	2.16	10.4
100	0.78	8.00	1.82	8.0	2.25	7.2
125	0.95	6.80	1.93	4.4	2.37	4.8
150	1.07	4.80	1.97	3.2	2.44	2.8
175	1.17	4.00	1.99	1.6	2.47	1.2
200	1.24	2.80	2.00	0.8	2.48	0.8
250	1.37	2.60	2.01	0.4	2.49	0.05
300	1.46	1.80	2.02	0.2	2.49	0.05
400	1.60	1.20	2.04	0.2	2.49	0.05
∞	1.66	0.30	2.08	0.2	2.50	0.05

Note : * content of stainless steel powder

** physical adsorption rate constant of stainless steel powder

Fig. 5. Changes of the physical adsorption rate constant of stainless steel powder with grinding time at three rotating numbers. (○) ground at 230rpm, (△) ground at 350rpm, (●) ground at 500rpm,

Note : * stainless steel powder

図-2 の測定データを図-1 と同様な形式で検討し、予想される平均化した曲線を引き、任意時間間隔ごとの物理吸着量を読みとり、式 (3) を用いて物理吸着速度定数を計算した。その結果を表-2 に示す。

Fig. 6. Changes of the physical adsorption rate constant of stainless steel powder with stainless steel powder content at three rotating numbers. (○) ground at 230rpm, (△) ground at 350rpm, (●) ground at 500rpm.

Note : * stainless steel powder

** stainless steel powder content.

図-5 は、表-2 の物理吸着速度定数を摩砕時間に対してプロットしたものである。

さらに、図-6 は、物理吸着速度定数と 3.1 項で求めた物理吸着量をプロットしたものである。

これら図-5, -6 は前記の単純な摩砕度の場合と同様に解釈できる。つまり、くり返し湿式摩砕ではカオリンのような板状晶で、硬さ 2~2.5, 比重 2.6~2.63 の粉体の場合には、体積粉砕と表面粉砕の両方が考えられるが、摩砕初期では、当然両者が平行して進行するであろう。

以上の実験結果から考えると、高回転数では、表面粉砕にくらべて体積粉砕の速度がきわめて大きい、他方、低回転数ではその差異は明確ではない。このことは図-1 の摩砕度の結果、および 500rpm での電子顕微鏡写真の観察の結果とも対応して考えられる。また、図-2 でも同じように判断できる。

ところで、本実験では前述の図-2 でもあつかったように、ステンレス壁から切削・ハク離されたステンレススチール超微粉が、抗摩砕剤となることが考えられる。この点に関しては、ここでは特に考慮しなかったが、4.2.3 項で述べる解析法Ⅲで考察する。

4.2.2 解析法Ⅱによる検討

解析法Ⅱでは、4.2.1 項で取り扱ったように任意時間間隔ごとの単純な摩砕度を用い、式 (7) から $\log 10 \times [(g_{\infty}-g)/(g_{\infty}-g_0)]$ の値を計算した*)。表-3 は、代表的な計算例として 230rpm での計算結果を示した。ただし、図式化に便利のように摩砕度ゼロが数値 1.0 となるようにしてあり、したがって、摩砕度の進行とともにその数値が減少する。

なお、解析法Ⅲのために式 (14) を用い計算した、 $\log 10 \times [(1-g)(g_{\infty}-g)/(g_{\infty}-g_0)]$ の値を併記しておいた*)。

図-7 は、 $\log 10 [(g_{\infty}-g)/(g_{\infty}-g_0)]$ の摩砕時間に対するプロットである。

全回転数 (230, 350 および 500rpm) では、初期摩砕誘導領域、遷移摩砕領域、さらに定常摩砕領域の存在することが認められる。したがって図中の各直線部分のこう配より摩砕速度定数 k_{q2} を計算できるが、式の適用性が十分ではないので、ここでは求めなかった。

さらに、4.2.1 項で取り扱ったように、任意時間間隔ごとのカオリン表面へのステンレススチール超微粉の物理吸着量を用いて、式 (8) より $\log 10 [(m_{\infty}-m)/(m_{\infty}-m_0)]$ の値を計算した*)。表-4 は 230rpm の場合を示した。ただし図式化に便利のように、カオリンへの物

Fig. 7. Relation between $\log 10 (g_{\infty}-g)/(g_{\infty}-g_0)$ and grinding time at three rotating numbers.

(○) ground at 230rpm, (△) ground at 350rpm, (●) ground at 500rpm.

Table 3. Calculated values for proposed analysis methods II and III

rpm →		230 rpm		
min ↓	Grinding degree g	$\frac{(g_{\infty}-g)}{(g_{\infty}-g_0)}$	$\log 10 \frac{(g_{\infty}-g)}{(g_{\infty}-g_0)}$	$\log 10 \frac{(1-g)(g_{\infty}-g)}{(g_{\infty}-g_0)}$
25	0.076	0.880	0.944	0.910
50	0.150	0.750	0.875	0.804
75	0.225	0.633	0.802	0.691
100	0.298	0.500	0.699	0.544
125	0.365	0.392	0.593	0.396
150	0.405	0.333	0.523	0.301
175	0.435	0.275	0.439	0.191
200	0.462	0.230	0.362	0.093
225	0.485	0.192	0.283	-0.0049
250	0.508	0.153	0.186	-0.123
275	0.525	0.125	0.097	-0.226
300	0.540	0.100	0.000	-0.337
325	0.550	0.0833	-0.079	-0.426
350	0.560	0.0667	-0.176	-0.532
375	0.568	0.0533	-0.273	-0.638
400	0.573	0.0450	-0.347	-0.716
∞	0.600	—	—	—

理吸着量ゼロが 1.0 となるようにしてある。図-8 は、 $\log 10 [(m_{\infty}-m)/(m_{\infty}-m_0)]$ の摩砕時間に対するプロットである。

注.*) 式 (7) および式 (14) では、自然対数を用いてあるが、ここでは常用対数を用いた。なお、摩砕速度定数を計算する際に、この点を考慮した。

注.***) 式 (8) は、自然対数を用いてあるが、ここでは常用対数を用いた。なお、物理吸着速度定数を計算する際にこの点は考慮した。

Table 4. Calculated values for proposed analysis method II

rpm → 230 rpm			
min ↓	Content of stain- less steel powder m (w/w, %)	$(m_{\infty}-m)$ $(m_{\infty}-m_0)$	$\log 10 \frac{(m_{\infty}-m)}{(m_{\infty}-m_0)}$
25	0.20	0.880	0.944
50	0.39	0.765	0.884
75	0.58	0.651	0.813
100	0.78	0.530	0.724
125	0.95	0.428	0.631
150	1.07	0.355	0.551
175	1.17	0.295	0.470
200	1.24	0.253	0.403
225	1.31	0.211	0.324
250	1.37	0.175	0.243
275	1.42	0.145	0.160
300	1.46	0.120	0.081
325	1.50	0.096	-0.016
350	1.54	0.072	-0.141
375	1.57	0.054	-0.266
400	1.60	0.036	-0.442
∞	1.66	—	—

Fig. 8. Relation between $\log 10(m_{\infty}-m)/(m_{\infty}-m_0)$ and grinding time at three rotating numbers. (○) ground at 230rpm, (△) ground at 350 rpm, (●) ground at 500rpm.

各回転数とも初期摩砕誘導領域、遷移摩砕領域および定常摩砕領域の存在することが認められる。しかしながら、350と500rpmでは、遷移摩砕領域と考えられる部分において直線性が成り立つ。また、定常摩砕領域においても同様である。

したがって、遷移摩砕領域における見かけの物理吸着

Fig. 9. Relation between $\log [10(1-g)(g_{\infty}-g)/(g_{\infty}-g_0)]$ and grinding time at three rotating numbers.

(○) ground at 230rpm, (△) ground at 350rpm, (●) ground at 500rpm.

速度定数 $\vec{k}_{m_2}$ を算出してみると次の値となる。

$$350\text{rpm} : \vec{k}_{m_2} = 2.07 \times 10^{-2} \text{ (1/min)}$$

$$500\text{rpm} : \vec{k}_{m_2} = 2.42 \times 10^{-2} \text{ (1/min)}$$

(参考値) 230rpm : $\vec{k}_{m_2} = 0.709 \times 10^{-2} \text{ (1/min)}$

以上のことから、解析法Ⅱの条件は、高回転数における $\vec{k}_{m_2}$ の算出には適しているが、 $\vec{k}_{g_2}$ の算出には適用できない。その理由は摩砕過程において、(1) カオリンの摩砕は体積粉砕と表面粉砕が関与して複雑なためであり、他方、(2) ボールミルのステンレススチール内壁から、切削・ハク離されるステンレススチール超微粉は、摩砕時間の増加にともなって、定常状態で進行するからである。しかしながら、この定常状態は、カオリンの摩砕度が時間とともに増加し変ってくるので、図-8のように2本の直線が存在することになる。後者の直線部分は、定常摩砕領域である。

4.2.3 解析法Ⅲによる検討

4.2.2 項で計算し、表-3 に示したような値を用い、 $\log 10[(1-g)(g_{\infty}-g)/(g_{\infty}-g_0)]$ を摩砕時間に対してプロットすると図-9 のようになる。

解析法Ⅱの場合と同様に、3つの摩砕領域、すなわち摩砕誘導領域、遷移摩砕領域および定常摩砕領域が存在する。

したがって、図中の各直線部分のこう配より、摩砕速度定数 $\vec{k}_{g_2}$ が計算できる。

解析法Ⅱでは、式の適用性が十分ではないと考えて、速度定数 $\vec{k}_{g_2}$ を求めなかったが、ここでは解析法Ⅲの式(10)の考え方が、摩砕の過程に対する著者らの基本的な

理解と一致するので, 以下の計算を試みた。

図-9 の各回転数における摩砕誘導領域の直線のこう配より摩砕速度定数 $\vec{k}_{g_3}$ を求めると, 次の値であった。

$$230 \text{ rpm} : \vec{k}_{g_3} = 3.84 \times 10^{-3} \text{ (1/min)}$$

$$350 \text{ rpm} : \vec{k}_{g_3} = 3.14 \times 10^{-3} \text{ (1/min)}$$

$$500 \text{ rpm} : \vec{k}_{g_3} = 3.84 \times 10^{-3} \text{ (1/min)}$$

次に, 式 (15) を用いて摩砕誘導領域における摩砕抵抗速度定数 $\overleftarrow{k}_{g_3}$ を計算すると, 次のようになる。

$$230 \text{ rpm} : \overleftarrow{k}_{g_3} = 3.83 \times 10^{-3} \text{ (g/min} \cdot \text{cm}^2\text{)}$$

$$350 \text{ rpm} : \overleftarrow{k}_{g_3} = 5.32 \times 10^{-3} \text{ (g/min} \cdot \text{cm}^2\text{)}$$

$$500 \text{ rpm} : \overleftarrow{k}_{g_3} = 5.41 \times 10^{-3} \text{ (g/min} \cdot \text{cm}^2\text{)}$$

回転数が低いほど摩砕抵抗の値の大きいことがわかるであろう。

他方, 定常摩砕領域について, 参考までに上述のことと同じ計算を行なうと次のようになる。

$$230 \text{ rpm} : \overleftarrow{k}_{g_3} = 6.41 \times 10^{-3} \text{ (g/min} \cdot \text{cm}^2\text{)}$$

$$350 \text{ rpm} : \overleftarrow{k}_{g_3} = 4.16 \times 10^{-3} \text{ (g/min} \cdot \text{cm}^2\text{)}$$

$$500 \text{ rpm} : \overleftarrow{k}_{g_3} = 4.68 \times 10^{-3} \text{ (g/min} \cdot \text{cm}^2\text{)}$$

定常摩砕期間においては, 回転数の高低にかかわらず

摩砕抵抗速度定数はほぼ等しいことがわかるであろう。

以上のことから解析法Ⅲの考え方では, カオリンの全摩砕領域に関し一本の直線では引けなかったが, このことは解析法Ⅱと同様である。しかし, 基本的な考え方に立脚した場合は, 解析法Ⅲのようなモデル的なとり扱いの方が, 著者らの行なったカオリンの摩砕度評価に適していると結論した。

なお, これらの点に関しては続報で検討する予定である。

参考文献

- 1) 久保, 水渡, 中川, 早川: 粉体—理論と応用—, 丸善 (1962) p.3.
- 2) H. Takahashi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 381 (1959)
- 3) 化学工学協会編: 最近の化学工学“特殊粉体技術”, 丸善 (1975) p.58.
- 4) 武林, 小石: 色材, 49, 277 (1976)
- 5) 武林, 日高, 小石: 色材, 49, 283 (1976)
- 6) 武林, 小石: 色材, 49, 480 (1976)
- 7) R. Gopal E. S.: *Colloid Z.*, 167, 17 (1959)

色材協会誌 Vol.50, No.1 (予告)

報文

エポキシ樹脂の硬化に関する (第Ⅵ報) イミダゾール塩によるエポキシ樹脂の硬化

.....京都市工業試験場 加門隆 他

アミン硬化エポキシ樹脂の物性的研究 (第4報) ジエチレントリアミン硬化エポキシ樹脂の

直流電導性について

.....日本ペイント(株) 出雲孝治

実験ノート

共沈殿法による顔料の製造 (第Ⅱ報) $(\text{NH}_4)_2 \text{Co}_3$ による Al (Ⅲ) の沈殿反応にともなう

Co (Ⅱ) の共沈殿

.....近畿大学 伊藤征司郎 他

テーマ資料 (色材と情報管理)

雑誌論文における引用文献の諸問題

.....東京理科大学 小石真純

科学技術文献速報化学・化学工業編

.....日本油脂(株) 太田恵三

UDCによる資料の分類

.....関西ペイント(株) 小林義和

特許にみるソ連における顔料製造技術の進歩

.....石橋喜代司