横型乾式ビーズミルを用いたケイ砂粉碎におけるビーズ径の効果

田村 崇弘^{1*}, 石川 剛¹, 木俣 光正²

Effect of Bead Diameter on Quartz Sand Grinding Using Horizontal Dry Bead Mill

Takahiro Tamura^{1*}, Tsuyoshi Ishikawa¹ and Mitsumasa Kimata²

Received 26 June 2020; Accepted 28 August 2020

Grinding machines are a main force in grinding work and various types of grinding machines have been developed and used. In today's industry, where particles need to be ground down to smaller size than ever before, utilization of bead mills, a type of agitated media mill, can be an effective grinding method. On the other hand, not enough study has been made on the bead mill because it is still new in the history of the grinding machine. In this study, grinding tests were thus conducted with a dry-type bead mill, using different sizes of beads. As a result, the distribution of particle diameters changed in a similar way, regardless of the bead size, as the grinding proceeded. Further, for all bead diameters, the relationship between specific energy and median diameter followed the same rule, which demonstrated that use of smaller beads increases energy efficiency in relative terms.

Keywords: Powder industry, Bead mill, Dry grinding, Fine grinding.

1. 緒 言

単粒子の集合体である粒子群，すなわち粉体はほとんどの場合，構成する粒子の大きさおよび形状に分布を有しており，たとえば，同様の砕料であってもこれらの状態により流動性や圧縮性など，粉体をもつ性質が異なることは身近な経験からも認識することができる。多くの産業では粉体を持つ性質に着目し，製品開発に利用されることが一般的であり，したがって，粉体に関する研究対象也多岐にわたる。粉碎は端的には前述した粉体そのものを得るための単位操作であることから，その重要性を認識することは比較的容易であるが，これを研究対象とした場合，粉体の様相を変化させる動的過程として捉える必要性が生じるため，きわめて複雑な系となる。また，多くの場合粉碎を行う手段として粉碎機が用いられるため，粉碎機と粉碎現象を合わせた研究が行われ報告されている[1,2]。現在では粉碎機も多種にわたり開発され[3,4]，粉体を構成する粒子径もミクロオーダーからミクロンオーダー，さらに近年ではナノオーダーへと進歩し

ている。多種多様な粉碎機の中でも特にミクロンオーダーからナノオーダーの粉体生成に優位性を示す粉碎機にビーズミルが挙げられる。これは媒体攪拌型といわれる粉碎機の一種で，分野によって媒体攪拌型ボールミルとも呼ばれる。具体的にはアジテータの回転により，高い運動エネルギーを与えられるビーズ（媒体）を介して，高確率の下で粒子に対し，衝突やせん断，摩擦などの作用を複合的におよぼす粉碎機構によるところが大きい。さらに，ビーズミルでは変速機を用いてアジテータ周速（回転数）を変化させることが一般的であるため，ビーズに与えるエネルギーに幅を持たせることができる。したがって，運転範囲が広く，粉碎機や解砕機としての用途以外にもメカノケミカル反応を利用した複合化処理などの応用分野への活用にも期待が持てる。また，ビーズミルはほかの粉碎機に比べ高い生産能力を有しており，これは産業の観点において生産面積削減に有効であるといえる。一方で，ボールミルをはじめとするほかの粉碎機に比べ普及率が低いというのも事実である。これにはさまざまな要因があり得るが，その一つにビーズミルに対する認知度の低さが考えられる。実際，これまでの報告をみてもビーズミルを用いた研究は挙げられてはいるものの[5,6]，ほかの粉碎機を用いた研究報告[7,8]に比べきわめてすくない。特にビーズミルを気相中での粉碎，すなわち乾式粉碎に利用した報告はほぼなされていないといえる。しかしながら，乾式粉碎においても前述したビーズミルの利点や特徴を有し，さらに超微粉碎が可能となれば，産業界に大きく貢献すると考えられる。以上のこ

1 アシザワ・ファインテック株式会社 微粒子技術研究所
(〒 323-0034 栃木県小山市神鳥谷 2-1-4)
Institute of Powder Technology from Ashizawa Finetech Ltd.
(2-1-4 Hitotonoya, Oyama, Tochigi 323-0034, Japan)

2 山形大学 大学院理工学研究科 物質化学工学専攻
(〒 992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16)
Department of Chemistry and Chemical Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University
(4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan)

* Corresponding Author t-tamura@ashizawa.com

とから筆者らは乾式のビーズミルに着目し、以前に数種の砕料を用いて粉碎実験[9]を行った。その結果、乾式ビーズミルにおけるさらなる微細化および効率のよい粉碎を実現するためには、ビーズミルに使用する材質やビーズ径、用いる粉碎助剤や気体の違いから生じる粉碎雰囲気の変化が粉碎結果に与える影響に関して知見を得ることが重要であると考えられた。その中で、ビーズ径については神田らは単粒子破壊の観点から、田中らは集合粉碎の観点から考察し[10,11]、特に小径ビーズを用いた粉碎の有用性に関してそれぞれ言及をしている。以上のことから本報では粉碎実験を行い、使用するビーズ径の違いが粉碎にて到達する粒子径や粉碎のエネルギー効率に与える影響を検討した。その際、使用するビーズ径によって到達する粒子径や粉碎のエネルギー効率が明らかに変化し、小径ビーズの使用が有用であることが確認できたので報告を行うものとした。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本実験に用いた粉碎装置の概略および実験フローを Fig. 1 (a), (b) に機械仕様を Table 1 にそれぞれ示した。装置は、乾式ビーズミル上部に定量フィーダを備えた連続パス運転方式であり、定量フィーダにはスクリューフィーダ（アキュレートフィーダ 302，クマエンジニアリング製）を、乾式ビーズミルには粉碎室容量 4.0 dm³ の砕料投入部に粉碎助剤投入口を備えた横型粉碎機（ドライスター SDA5，アシザワ・ファインテック製）を用い、砕成物はロードセルを備えた容器で回収された。本粉碎装置において、原料となる供給粒子（砕料）は定量フィーダにて粉碎室内に粉碎助剤とともに供給されると、粉碎室内部に備え付けられたアジテータの回転により運動を与えられた粉碎メディア（ビーズ，YTZ，ニッカトー製）が砕料と接触し、この間に生じる衝撃と摩擦により粉碎が進行する。その後、出口付近に設置されたスクリーンによりメディアと粉碎された砕料が分離され排出される

Table 1 Machine conditions

Machine	SDA5
Vessel volume	4.0 dm ³
Vessel material	Stainless steel (SUS304)
Agitator material	Tool steel (SKD)
Beads material	Partially stabilized zirconium oxide (PSZ)

Table 2 Grinding conditions

Bead diameter [mm]	1.5, 3.0, 5.0
Filling of beads [vol%]	65, 70, 75, 80
Agitator peripheral speed [m/s]	3, 4, 5, 5.5, 6
Feeder feed rate [kg/h]	5.0
Grinding aid	Ethanol
Amount of addition [mass%]	1.0

ことで砕成物が得られるという原理となっている。本実験では定量フィーダ単体で供給質量を決定した後、ビーズミルの運転を開始させ、その後、ビーズミルから排出される砕成物の質量をロードセルで測定を行った。なお、供給質量とビーズミルから排出された質量との間に変化がなくなった点を定常運転状態とし、それ以降の砕成物を実験データとした。得られた砕成物はレーザー回折式粒度分布測定機（MT-3000，マイクロトラック・ベル製）を用いて測定を行い、ここから得られた情報から乾式ビーズミルの特性に関する考察を試みた。

2.2 実験条件

本実験における粉碎条件の詳細を Table 2 に示した。砕料としてメディアン径 129.5 μm の天然鉱物である東北硅砂 8 号（北日本産業製）を用い、ビーズミルの機械的運転条件は、アジテータの先端速度を 3, 4, 5.5, 6 m/s、ビーズ径を φ1.5, 3, 5 mm、ビーズ充填率を 65, 70, 75, 80 vol% と変化させ、それぞれ粉碎実験を行った。また、フィーダの供給速度は 5.0 kg/h の設定値とし、各計算に

Fig. 1 Experimental method with dry bead mill
(a) Experimental apparatus (b) Flowchart

Table 3 Minimum particle sizes of D_{10} , D_{50} and D_{90}

	$\phi 5$ mm	$\phi 3$ mm	$\phi 1.5$ mm
D_{10} [μm]	0.90	0.76	0.65
D_{50} [μm]	3.37	2.28	1.63
D_{90} [μm]	10.6	6.39	3.82

は実測値を用いた。砕成物の粉碎室内への付着を防止する[12,13]ために、フィーダ供給質量に対し 1.0 mass%のエタノールを粉碎助剤として用いた。

3. 結果および考察

3.1 粒子径および粒子径分布とビーズ径との関係

粉体は得られる粒子径や粒子径分布の形により、流動性や充填性などの粉体特性を大きく変化させるため、得られた粒子径と粒子径分布に関する研究も行われている[14,15]。本実験においては、Table 2 に示した実験範囲の中で各ビーズ径において得られたもっとも小さなメディアン径 D_{50} と篩下 10%通過径 D_{10} 、篩下 90%通過径 D_{90} を到達限界粒子径とし、Table 3 にそれぞれ示した。また、本報における通過径はいずれの場合も体積基準のものとする。Table 3 より、到達限界径はいずれの通過径においても使用するビーズ径に依存しており、小さなビーズを使用するほど、砕料が微細化されていることがわかる。これは、同じ充填率において使用するビーズを小さくすることで、単位時間あたりの砕料に対する衝突頻度が向上したことに加えて、ビーズ間の空隙が狭まることで、より小さな粒子がビーズ間に拘束されるようになったためと考えられる。次に、各条件により得られた粒子径分布における D_{90} および D_{10} の比 D_{90}/D_{10} とメディアン径 D_{50} との関係を図 2 に示した。ここで、通過径の意味から粒子径分布をもつ砕成物の体積の内 10%が D_{10} 以下であり、90%が D_{90} 以下である。したがって、砕成物全体の 80%の粒子は D_{10} と D_{90} との間の粒子径をとるため、いい換えれば、粒子径比 D_{90}/D_{10} は 1 に近いほど得られた砕成物内の粒子径分布幅が狭いということになる。Fig. 2 において $\phi 3$ mm のビーズ径を用いた場合をみると、粒子径比 D_{90}/D_{10} は、 D_{50} が $3.5 \mu\text{m}$ 以上ではほぼ一定の値を示すが、それ以下では D_{50} が小さくなるにしたがい粒子径比 D_{90}/D_{10} も小さくなることが確認できる。そこで同ビーズを使用した際の実験により得られた粒子径積算分布を図 3 に示した。ここで、図の破線は本実験に用いた砕料の粉碎前粒子径積算分を示し、実線は周速、ビーズ充填率をおのおの変更に伴って粉碎実験を行った際に得られたものであり、図の左にある積算分布ほどより大きなエネルギーを機械から与えられている。このときの機械的仕事量を Table 4 に示した。Fig. 3 から粒子径分布は形状を変えずに推移するが D_{50} が $3.5 \mu\text{m}$ 以下になると微小粒子側の粉碎が進行しなくなり、しだいに粒子径分布幅は狭くなる。したがって D_{90}/D_{10} の値が小さくなることから Fig. 2 で確認された結果が生じたと考えられる。この要

Fig. 2 Relationship between D_{50} and D_{90}/D_{10} **Fig. 3** Particle size distribution at $\phi 3$ mm bead**Table 4** Grinding conditions and Specific energies at $\phi 3$ mm bead

Specific Energy [kJ/g]	Agitator peripheral speed [m/s]	Filling of beads [-]
0.44	3	70
0.57	3	75
0.85	4	65
0.85	3	80
1.14	4	70
1.25	4	75
1.37	4	80
1.62	5	65
1.92	5	70
2.18	5	75
2.74	5	80

因が砕料や本実験で用いた粉碎機の条件とどのように関係しているかは不明であるが、おそらく、微細化により微小粒子は塑性変形[16]や凝集現象を生じることで粉碎確率の著しい低下を招いていると考えられる。

3.2 使用ビーズ径と粉砕のエネルギー効率

目標とする粒子径を有した碎成物を生産する際、時間あたりの生産能力およびその機械的仕事量は、粉砕操作を必要とする産業において粉砕機の占有面積の削減や生成コスト削減に直結する重要な要素である。このため、粉砕機の性能を評価する際には前者を生産能力、後者を粉砕のエネルギー効率という形で表し、これら二つを指標にすることが多い。一方で、粉砕機を用いた粉砕操作では年間に膨大な量のエネルギーが費やされているが、そのほとんどが熱に変わってしまい実質的に粉砕に使用されるエネルギーは大きくても5%程度、小さい場合には1%未満であるといわれている[17]。加えて、近年の環境問題への配慮からエネルギー削減の動きが高まっていることから、本報では任意の粒子径に着目した場合のエネルギー効率と使用ビーズ径との関係について検討することとした。そこで、着目粒子径には代表径として用いられることが多いメディアン径 D_{50} を採用し、これと次式 Eq. (1) にて求めた碎料単位質量あたりに与えられる機械的仕事量 E_p との関係を Fig. 4 に示す。ここで E_t 、 E_n 、 W はそれぞれ動力計により取得した機械の全動力、同周速においてビーズや碎料を粉砕室内に含まない際の空動力および碎料のフィード量である。

$$E_p = \frac{(E_t - E_n)}{W} \quad (1)$$

田中ら[18]は粉砕限界となる比表面積が存在し、微小な比表面積の変化と与えられる仕事量との比について Eq. (2) で表される関係を示した。

$$\frac{dS}{dE_p} = k(S_\infty - S) \quad (2)$$

さらに、比表面積 S とメディアン径 D_{50} との関係を Eq. (3)

$$S = \frac{\phi}{\rho_p D_{50}} \quad (3)$$

で仮定し、これを Eq. (4) の形に整理し、ここから導出される Eq. (6) の理論曲線を Fig. 4 内に実線で示した。

Fig. 4 Relationship between the specific energy and D_{50} in each bead size

Table 5 Parameter obtained in grinding

	$\phi 5 \text{ mm}$	$\phi 3 \text{ mm}$	$\phi 1.5 \text{ mm}$
k	1.37	1.34	0.950

$$\frac{dD_{50}}{dE_p} = -kD_{50}^2 \left(\frac{1}{D_\infty} - \frac{1}{D_{50}} \right) \quad (4)$$

$$\int_{D_0}^{D_{50}} D_{50}^{-2} \left(\frac{1}{D_\infty} - \frac{1}{D_{50}} \right)^{-1} dD_{50} = - \int_0^{E_p} k dE_p \quad (5)$$

$$D_{50} = \frac{D_\infty}{1 - \left(1 - \frac{D_\infty}{D_0} \right) e^{-kE_p}} \quad (6)$$

ここで、 S_∞ 、 k 、 ρ_p 、 ϕ 、 D_∞ 、 D_0 は順に限界比表面積、粉砕係数[18]、粒子密度、形状係数、到達限界メディアン径および初期メディアン径である。本報では粒子密度および形状係数は一定とし、仕事量 E には機械的仕事量 E_p を到達限界メディアン径には Table 3 に示した値をそれぞれ用いた。また、粉砕係数 k の決定は各ビーズ径にて Eq. (6) を求め、その結果を Table 5 に示した。ここで Eq. (7) の n の値は到達限界メディアン径 D_∞ にいたるまでに得られたデータ数である。

$$k = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{E_{pi}} \ln \frac{D_{50i}(D_0 - D_\infty)}{D_0(D_{50i} - D_\infty)} \quad (7)$$

Fig. 4 から使用するビーズ径に応じた Eq. (1) にて求められた単位質量あたりの機械的仕事量をとメディアン径との関係はいずれのビーズ径を使用した場合においても実測値と理論値との間で良好な一致が確認された。ここから単位質量あたりの機械的仕事量は各粉砕条件により変化する値であるが、本実験の範囲においては Eq. (4) に示される関係で整理できることがわかる。さらに、Eq. (4) から粉砕係数が大きく到達限界メディアン径が小さいほど、粉砕のエネルギー効率は向上すると考えられるが、Table 3 および Table 5 からは使用するビーズ径が小さいほど到達限界メディアン径、粉砕係数双方の値が小さくなることが確認された。一方、Fig. 4 では小さなビーズを用いた方が同じ機械的仕事量に対しより小さなメディアン径が得られていることが確認でき、本実験において小径ビーズを使用することで相対的に粉砕のエネルギー効率が高められることが示された。さらに Fig. 5、Fig. 6 には代表粒子径のみを D_{10} と D_{90} に変更し、前述した方法で算出された理論値と実験値との関係をそれぞれ示す。Fig. 5、Fig. 6 から代表粒子径に D_{10} 、 D_{90} を用いた場合にも機械的仕事量に対し、実測値と理論値との間には良好な一致を確認できる。以上のことから本実験の範囲ではメディアン径だけでなく D_{10} 、 D_{90} を代表粒子径に用いた場合においても機械的仕事量との間には Eq. (4) の関係で整理できることが示された。

Fig. 5 Relationship between the specific energy and D_{10} in each bead size

Fig. 6 Relationship between the specific energy and D_{90} in each bead size

4. 結 言

本報ではパス方式型の乾式ビーズミルを用いてケイ砂粉砕実験を行い、特に使用するビーズ径の違いが粉砕にて到達する粒子径や粉砕のエネルギー効率に与える影響を検討した。その結果得られた知見を以下に示した。

- ・使用するビーズ径が小さくなるにしたがいより微細な領域へ粉砕が進行することが示された。
- ・φ3 mm のビーズ径を用いた際の結果から、 D_{50} が 3.5 μm 付近を境に D_{90}/D_{10} の様相が異なることが確認された。これは、粒子径分布の変遷から D_{50} が 3.5 μm 以下で微小粒子側の粉砕が進行せず、しだいに粒子径分布幅が

狭くなったためと考えられた。

- ・本実験の範囲において、単位質量あたりの機械的仕事量は各粉砕条件により変化する値であるが、これらとメディアン径との間はいずれのビーズ径を使用した場合も同じ関係式を用いて整理できることがわかった。さらに同関係式は代表粒子径に D_{10} 、 D_{90} を用いた際にも適用できることが確認された。
- ・本実験において小径ビーズを使用することで、同じ機械的仕事量に対しより小さなメディアン径が得られることが確認できたことから、粉砕のエネルギー効率が相対的に高められることが示された。

Nomenclature

D_0 : feed median size	[μm]	E_t : total driving power	[kJ/s]
D_{10} : 10% in cumulative under size	[μm]	k : constant	[g/kJ]
D_{50} : median size	[μm]	S : specific surface area	[m ² /kg]
D_{90} : 90% in cumulative under size	[μm]	S_∞ : limit specific surface area	[m ² /kg]
D_∞ : limit median size	[μm]	W : feed amount	[kg/s]
E_n : no load power	[kJ/s]	ρ_p : particle density	[kg/m ³]
E_p : specific energy	[kJ/g]	ϕ : shape factor	[-]

References

- [1] T. Tanaka, Recent techniques and theories of comminution, J. Jpn. Soc. Color Materi. 52 (1979) 486–493.
- [2] T. Matsuyama, Progress of powder technology, Chem. Eng. (Japan) 23 (1959) 705–709.
- [3] Y. Kanda, J. Tsubaki (Ed.), Huntai no seisei, Nikkan kogyo (2005) P45.
- [4] T. Matsuyama, Machin selection of mills, Chem. Eng. (Japan) 23 (1959) 723–727.
- [5] T. Ishii, K. Hashimoto, The effect of grinding conditions on particle size of the ground particle obtained by using a beads mill, J. Jpn. Soc. Color Materi. 84 (2011) 163–168.
- [6] T. Ishii, K. Hashimoto, Evaluation of grinding characteristics of calcium carbonate by horizontal bead mill, J. Jpn. Soc. Color Materi. 85 (2012) 53–58.
- [7] Y. Kanda, H. Gunji, H. Takeuchi, K. Sasaki, Rate constants of wet and dry ball mill Grindings, J. Soc. Mater. Sci. Jpn. 27 (1976) 663–666.
- [8] K. Matsui, T. Kurihara, T. Sekiguchi, Fundamental relations on the impact compressive crushing, Chem. Eng. (Japan) 34 (1970) 881–887.
- [9] T. Tamura, T. Ishikawa, M. Kimata, Potentiality of fine grinding using the horizontal dry bead mill, and relationship between required power and particle size, J. Soc. Powder Technol., Japan 54 (2017) 648–653.
- [10] Y. Kanda, S. Yashima, A consideration of ultrafine grinding based on fracture mechanics single particle crushing, Bull. Res. Inst. Miner. Dressin. Metall. 45 (1989) 30–38.
- [11] T. Tanaka, Determining the optimum diameter of grinding

- media used for ultrafine grinding mechanisms, J. Soc. Powder Technol., Japan 31 (1994) 25–31.
- [12] M. Hasegawa, M. Kimata, T. Shoji, Effect of liquid additives and behavior of alumina powder in ultrafine grinding of alumina, J. Soc. Powder Technol., Japan 39 (2002) 736–742.
- [13] M. Kimata, T. Ohshima, N. Kotake, M. Hasegawa, Dry grinding of tourmaline using grinding aid of lower alcohols, J. Soc. Powder Technol., Japan 52 (2015) 10–16.
- [14] M. Suzuki, A. Yagi, T. Watanabe, T. Oshima, Estimation of void fraction in a three component random mixture of spheres, Kagakukogaku Ronbunshu 10 (1984) 721–727.
- [15] M. Suzuki, Y. Nakatsuji, M. Hirota, T. Oshima, Effect of size distribution on compressive property of fine powders, Kagakukogaku Ronbunshu 16 (1990) 1074–1079.
- [16] L. Sikong, H. Hashimoto, S. Yashima, Size effect of breakage properties of fine single particles, Bull. Res. Inst. Miner. Dressin. Metall. 45 (1989) 23–29.
- [17] G. Jimbo, Grinding operation and energy, Chem. Eng. Japan 35 (1971) 286–289.
- [18] T. Tanaka, A new concept applying a final fineness value to grinding mechanism, Chem. Eng. (Japan) 18 (1954) 160–171.