ボールを粉碎媒体とする粉碎における 選択関数についての一考察

— 振動ミルの場合 —

野村 伸一郎^{*1} 細 田 健 二^{*2} 田 中 達 夫^{*1}

An Analysis of the Selection Function for Mills Using Balls as Grinding Media - In the Case of Vibration Mill -

by

Shinichiro NOMURA,^{†1} Kenji HOSODA^{†2} and Tatsuo TANAKA^{†1}

Based upon a simplified grinding mechanism, an analysis of the selection function is made for vibration mills. The mechanism considered is that a particle nipped by two colliding balls is to be ground only if the ball impact generates or activates at least one crack within the particle and the crack is big enough for fragmentation. The derived selection function increases with increasing size up to a certain value and then decreases with increasing particle size. This trend has been observed elsewhere by experiment. Also, the present paper examines the effects of the ball on the selection function.

Key Words : Grinding, Selection Function, Specific Breakage Rate, Vibration Mill, Mill Capacity

1. 緒 言

粉碎速度論での選択関数 $S(x)$ については、実験的な研究がかなり進み、碎製物粒子径 x のより広範な領域において次式の適用が提案されている¹⁾。

$$S(x) = Kx^n Q(x) \quad (1)$$

ここで、 K は粉碎速度定数、 n は物性定数で、 $Q(x)$ は $S(x)$ と x の $\log - \log$ プロットで x を増大させたときに (Kx^n) の項の直線的な増加に対し、その傾向を抑えピークを与えるよう経験的に導入された関数^{1,2)}で、 x の増加に対し1から0へと変化する。

平成元年2月13日受付

*1 北大工学部合成化学工学科 (〒060 札幌市北区北13条西8丁目)

TEL 011-716-2111 内線 6593

*2 リクルート(株)

†1 Dept. of Chemical Process Engineering, Hokkaido University, Kita 13-Jo, Nishi 8 Chome, Kita-ku, Sapporo 060

†2 Recruit (K. K.)

その他にも、選択関数については、そのボール径による影響¹⁻³⁾、さらには選択関数に碎製物充填率 f_c をかけた粉碎能率 $f_c S(x)$ のボールおよび碎製物充填率との関係^{3,4)}が実測され、ミルの種類による違いが報告されている。

一方、理論的研究においては、ある特定の粉碎機に限定したものがいくつかあるが^{3,5)}、上述の実験傾向との対応は全体的にみて十分であるとはいいがたい。

本研究では、ボールを粉碎媒体とする粉碎機内での粉碎機構として、衝突する一組のボール間に碎製物のはさまれ粉碎される機構を考える。そして、そのような粉碎機構を持っている代表例として振動ミルを取り上げ、そこでの選択関数について解析を行い、知見を得たので報告する。

2. 理 論

ボールを粉碎媒体とするミル内での粉碎機構として、本報では、碎製物を一対のボールの間にはさみ粉碎す

る機構を考える。そこでのボール同士の一回の衝突における粉碎可能領域の体積を V_o 、ボール間にはさまれる確率を $P_n(x)$ 、破碎確率を $P_r(x)$ とすると選択関数 $S(x)$ は次式となる。

$$S(x) = Z_{ef} V_o P_n(x) P_r(x) / (f_c V_M) \quad (2)$$

ここで、 Z_{ef} :有効衝突頻度、 f_c :砕製物充填率、 V_M :ミル容積である。

以下に、ミル内でのボールの運動状態をモデル化し、上式での Z_{ef} 、 V_o 、 $P_n(x)$ 、 $P_r(x)$ を具体的に解析する。

2.1 ミル内でのボールの運動

ミル内のボールはミル自身の円振動(振動直径 D_v 、角速度 ω)によりエネルギーを与えられる。まず、振動中のボール層内の状態について(Fig. 1)、振動中の層表面のレベルは静止中に比べて、振動による振幅直径分 D_v とボールが上へはじかれて飛ばされた分を加えたものだけ高い。すなわち、静止中および振動中のボール充填率 J 、 J_o と静止中および振動中のボール層表面レベル θ_{bj} 、 θ_{bo} との間には $J = F(\theta_{bj})$ 、 $J_o = F(\theta_{bo})$ が成立する。ここで、

$$F(\theta) = (2\theta - \sin 2\theta) / (2\pi) \quad (3)$$

$$\cos \theta_{bo} = \cos \theta_{bj} - [(2D_v/D) + \{V_s^2/(gD)\}] \quad (4)$$

ただし、 D :ミル直径、 g :重力加速度、 V_s :ミル壁の平均移動速度(後述)である。また、振動中のボール空間率 ϵ_{bo} も静止中の空間率 ϵ_b を用いて次式で与えられる。

$$\epsilon_{bo} = 1 - (1 - \epsilon_b) / (J/J_o) \quad (5)$$

次に、ミルの運動について、Fig. 2に静止中のミル壁の位置を実線で、円振動中のミル壁の移動範囲を破線で示した。ミル運転中では、ボールはミル壁が中心

Fig. 1 Surface level of ball layer in a mill at rest and that in operation

Fig. 2 Amplitude of vibrating mill wall

〇に向かうときに打撃を受けエネルギーを得る。ミル壁は中心に向かって D_v の距離を π/ω 時間で移動するので、中心に向かつてのミル壁の平均移動速度 V_s は $D_v \omega / \pi$ となる。すなわち、質量 M_b のボールの壁から受けるエネルギーは平均的に $(1/2) M_b V_s^2$ に等しい。さらに、単位時間当りにボール層のミル壁から受けるエネルギー E_1 は次式となる。

$$E_1 = N_s (M_b V_s^2 / 2) \{ \omega / (2\pi) \} \quad (6)$$

ただし、 N_s はミル壁の直接打撃を受けるボール個数で、直接壁の打撃を受けないボール層は半径 $(D - D_v - d_b)/2$ の円内(Fig. 2)であることから、幾何的に次式で与えられる。

$$N_s / N = 1 - \{ F(\theta_{bs}) / J_o \} [1 - \{(D_v + d_b)/D\}]^2 \quad (7)$$

ただし、 $\cos \theta_{bs} = \cos \theta_{bo} / [1 - \{(D_v + d_b)/D\}]$

N :全ボール個数、 d_b :ボール直径である。

一方、ボール層内では、ボール同士の衝突がくり返される。層内でのボールのランダムな動きを平均相対速度 V_r 、および一個のボールの衝突頻度 Z_1 の導入で平均的に取り扱う。すなわち、層内での単位時間当りの衝突エネルギーは $(Z_1 N / 2) (M_b V_r^2 / 2)$ となり、これがEq.(6)の E_1 に等しいことから、 V_r 、 Z_1 は次式となる。

$$V_r = \{ (N_s / N) (\lambda_a / D_v) \}^{1/3} V_s \quad (8)$$

$$Z_1 = V_r / \lambda_a = \{ (N_s / N) / D_v \}^{1/3} V_s \lambda_a^{-2/3} \quad (9)$$

ただし、 $\lambda_a = d_b / \{ 6(1 - \epsilon_{bo}) \}$ 、 λ_a :ボール間平均距離。

2.2 有効衝突頻度、 Z_{ef}

ボールと砕製物の混合層内において、その全てのボールの衝突が粉碎に寄与しているわけではない。砕製物の充填量によっては、衝突するボール間に砕製物を持たない空打ちもある。この時粉碎に寄与しているボールの個数を N_{ef} とすると、有効衝突頻度 Z_{ef} は次式となる。

$$Z_{ef} = (1/2) Z_1 N_{ef} \quad (10)$$

N_{ef} については、砕製物におおわれた部分のボールのみが有効とし、砕製物充填率 f_c との間に次式をあてはめる。

$$N_{ef} = \begin{cases} N U_v & (U_v \leq 1) \\ N & (U_v > 1) \end{cases} \quad (11)$$

ただし、 $U_v = f_c / (J_o \epsilon_{bo})$

この U_v は、ミル運転中におけるボール層内での砕製物の充填レベルを示し、 $U_v = 1$ は、ボール層表面まで砕製物が充填されていることを意味する。

2.3 粉碎可能領域 V_o

粉碎可能領域の体積については、 R_b (Fig. 3で、二個のボールではさむことのできる最大はさみ角 θ_m から与えられる長さ)を半径、 λ_a の長さの円筒体積で近似す

Fig. 3 Schematic drawing for region of possible grinding

る。

$$V_0 = \pi R_b^2 \lambda_a \quad (12)$$

ただし、 $R_b = (1/2)(d_b + x) \sin \theta_m$

$$\theta_m = \begin{cases} \theta_n & (\theta_n < \theta_f) \\ \theta_f & (\theta_n > \theta_f) \end{cases}$$

$$\cos \theta_n = d_b / (d_b + x), \cos \theta_f = (1 + \mu^2)^{-1/2}$$

μ はボールと粒子間の摩擦係数で、粒子をはさむ角度が θ_f より大きくなれば粒子は滑って弾かれることを考慮している。

2.4 かみ込み確率 $P_n(x)$

ボールはランダム運動をしつつ衝突を繰り返し、それと同様に砕成物粒子もボール間を飛び交っている。ただし、粒径 x の粒子はボール間距離が x より短かければ、はさまれずに弾かれるだろう。今、ボール同士衝突に要する時間 (λ_a の距離の飛行時間) を Δt_b 、また $\lambda_a - x$ の距離の飛行時間を Δt_s とすると、粉碎可能領域 (Fig. 3 の ABCD に囲まれた領域) と同体積内に存在する粒径 x の粒子総数のうち、まず、 $\Delta t_s / \Delta t_b$ の割合だけがボール間に入り得る。次に、このボール間に入り得た粒子は体積 V_0 の粉碎可能領域内に均等に分散すると考える。この粒子のうち、粒径 x の粒子を二個のボールではさんだ瞬間のボール間 (Fig. 3 の EFCD に囲まれた部分で体積 $\pi R_b^2 x$) に含まれている粒子のみが最終的にはさまれることとなる。したがって、かみ込み確率は次式で与えられる。

$$P_n(x) = \{1 - (x/\lambda_a)\} (x/\lambda_a) \quad (13)$$

2.5 破碎確率 $P_r(x)$

ボールにはさまれた粒径 x の粒子の破碎される確率 $P_r(x)$ は次式で与えられる⁶⁾。

$$P_r(x) = 1 - \exp\{-C_r(x)\} = C_r(x) q(x) \quad (14)$$

ただし、 $q(x) = [1 - \exp\{-C_r(x)\}] / C_r(x)$

$C_r(x)$ は破壊に寄与するクラックの発生個数に比例し、 $C_r(x) \ll 1$ で $q(x)$ は 1 に近づく。破壊に寄与するクラック一個の生成に必要なエネルギーを $E_r(x)$ 、ボール

の持っている衝撃エネルギーを E_c 、ボールにはさまれた時ボールから粒径 x の粒子に与えられるエネルギーを $E_b(x)$ とすると、上式の $C_r(x)$ は次式で与えられる。

$$C_r(x) = \beta E_b(x) / E_r(x) \quad (15)$$

$$E_b(x) = \eta E_c (\pi x^3 / 6) / \{V_0 (1 - \varepsilon_p)\} \quad (16)$$

ただし、 ε_p は砕成物空間率、 η はエネルギー伝達係数で、ボールの有効衝撃エネルギー (ηE_c) を粉碎領域内の粒子に均等に振り分けることを意味し、比例定数 β については、 $E_b(x) = E_r(x)$ すなわち $C_r(x) = \beta$ の時の破碎確率 $P_r(x)$ を近似的に 0.5 に等しいとおき、Eq. (14) から逆算する。

ボールの衝撃エネルギー E_c としては、粒径 x の粒子をはさんだときの運動エネルギーを考慮する。その時のボールの速度 V_{rx} は $\alpha (= 2V_r / \lambda_a)$ の加速度を持つ場において $\lambda_a - x$ の距離を飛行した時の速度で仮定する。

$$E_c = (1/2) M_b V_{rx}^2 = A_b \{1 - (x/\lambda_a)\} \quad (17)$$

ただし、 $V_{rx} = 2V_r \{1 - (x/\lambda_a)\}^{1/2}$ 、 $A_b = 2M_b V_r^2$

次に、破壊に寄与するクラック一個の生成に必要なエネルギー $E_r(x)$ について、このようなクラックが一個でも生成されれば粒子は破壊されるとし、圧縮破壊した時の圧縮荷重-変位曲線 (Timoshenko の式)⁶⁾ からの次式を仮定する。

$$E_r(x) = A_r (1 + x/d_b)^{1/3} x^{3-(5b/3)} \quad (18)$$

ただし、 $A_r = (2/5) C_y (k\pi / 2.8)^{5/3}$

$$C_y = [(9/8) \{(1 - \nu_p^2) / Y_p + (1 - \nu_b^2) / Y_b\}^2]^{1/3}$$

k, b : 物性値、 ν : ポアソン比、 Y : ヤング率、添字の p, b は粒子、ボールに対応し、破壊荷重は球形粒子内での圧縮荷重 P による引張り応力 $\tau (2.8P / (\pi x^2))$ が粒子の圧壊強度⁶⁾ (kx^{-b}) に等しいときの圧縮荷重より求めた。

2.6 選択関数 $S(x)$

$S(x)$ は Eq. (10) の Z_{ef} 、Eq. (13) の $P_n(x)$ 、Eqs. (14) ~ (18) を整理して得た $V_0 P_r(x)$ を Eq. (2) に代入することで表され、Eq. (1) の経験式の形に整理することが出来る。

$$S(x) = \left[\frac{Z_1 N_{ef} C_1}{2f_c V_M \lambda_a} \right] x^{(5b/3)+1} \left[\frac{\{1 - (x/\lambda_a)\}^2 q(x)}{\{1 + (x/d_b)\}^{1/3}} \right] \quad (19)$$

ただし、 $C_1 = (\pi/6) \beta \eta A_b / \{A_r (1 - \varepsilon_p)\}$

3. 考 察

Table 1 に計算に必要な定数を示した。

まず、 $S(x)$ と粒径 x との関係について、Fig. 4 にボール径をパラメータとした本理論での計算結果を図示した。 $S(x)$ は粒径 x の増加につれて直線的な増加傾向

Table 1 Numerical values required for calculation

Vibration mill	
$D=0.112\text{m}$, $V_M=0.98 \times 10^{-3}\text{m}^3$, $J=0.4$, $U=1.0$	
$D_b=0.005\text{m}$, $\omega=2\pi(1500/60)$, $\eta=0.4$, $\beta=\ln(2)$	
Steel ball	
$\epsilon_b=0.4$, $d_b=0.016\text{m}$, $\rho_b=0.78 \times 10^4\text{kg/m}^3$,	
$\nu_b=0.21$, $Y_b=0.593 \times 10^{12}\text{Pa}$, $\mu=0.33$	
Powder (Calcite)	
$\epsilon_p=0.45$, $x=0.001\text{m}$, $\rho_p=0.27 \times 10^4\text{kg/m}^3$,	
$\nu_p=0.32$, $Y_p=0.680 \times 10^{11}\text{Pa}$,	
$k=0.1711 \times 10^7\text{N} \cdot \text{m}^{b-2}$, $b=0.2521$	

Note that values of ν_b , Y_b , ν_p , Y_p , k and b are from ref. 6) and those of η and μ are from ref. 8)

Fig. 4 Theoretical selection function in relation to particle size

を示し、その後頭打ちになって減少するという実験事

実と一致していることがわかる。すなわち、 x の比較的小さい領域では $Q(x)$ はほぼ1で $S(x)=Kx^n$ となるが、 x の増加による $Q(x)$ の減少が $S(x)$ の最大値を与える。

$S(x)$ の最大値を与える粒径 x_m とボール径との関係については、Eq.(19)において、 $C_r(x) \ll 1$ なので、 $q(x)=1$ と近似し、 $dS(x)/dx=0$ を $X_m=x_m/d_b$ で整理した。その結果、 X_m は二次式の根として与えられ、 d_b に無関係な値をとる。すなわち、本解析結果では、 x_m は d_b に比例し、実験結果^{1,2)}が $x_m \propto d_b^{1-2}$ であるのと矛盾しない。

次に、速度定数 K のボールの影響について、Eq.(19)よりボールの直径および密度 ρ_b の関係している項は $Z_1 (\propto d_b^{-2/3})$, $N_{ef} (\propto d_b^{-3})$, $C_1 (\propto \rho_b d_b^3 d_b^{2/3})$, $\lambda_a (\propto d_b)$ であり、次式を得る。

$$K = Z_1 N_{ef} C_1 / (2f_c V_M \lambda_a) \propto \rho_b / d_b \quad (20)$$

実験的には、ボールミル¹⁾で $K \propto d_b^{-1.5}$ 、遊星ミル²⁾で $K \propto \rho_b / d_b^{0.35}$ であり、さらなる研究が必要ではあるが、Eq.(20)の結果は定性的には満足されるものと思われる。

4. 結 言

ボールを粉砕媒体とするミル内の粉砕機構をモデル化し、そのような粉砕機構を持つものの代表例として振動ミルを対象として、導出した選択関数の検証を行った。まだ実験との比較検討は十分ではないが、その一般化に向けて、本モデルはかなり期待できるものと思われる。

Nomenclature

A_b	: defined in Eq.(17)	[J]	f_c	: fractional volume filling of mill by powder	
A_r	: defined in Eq.(18)	$[\text{N} \cdot \text{m}^{(5b/3)-2}]$			[-]
b	: material constant	[-]	J	: fractional volume filling of mill by balls at rest	[-]
$C_r(x)$	: number of cracks generated by a ball collision	[-]	J_o	: fractional volume filling of mill by balls in operation	[-]
C_y	: defined in Eq.(18)	$[\text{Pa}^{-2/3}]$	K	: grinding rate constant	$[\text{m}^{-1-(5b/3)} \text{s}^{-1}]$
C_1	: defined in Eq.(19)	$[\text{m}^{3-(5b/3)}]$	k	: material constant	$[\text{N} \cdot \text{m}^{b-2}]$
D	: mill diameter	[m]	M_b	: mass of a ball	[kg]
D_o	: diameter of circular oscillation	[m]	N	: total number of balls in a mill	[-]
d_b	: diameter of ball	[m]	N_{ef}	: number of balls effective for crushing	[-]
$E_b(x)$	: energy given to a particle of size x	[J]	N_s	: number of balls subjected to direct hit of mill wall	[-]
E_c	: energy of a ball collision	[J]	n	: distribution parameter	[-]
$E_r(x)$	: energy required for generating a single crack big enough to fracture a particle of size x	[J]	P	: compressive force	[N]
E_1	: rate of energy supplied to ball bed due to vibration of mill wall	[J/s]	$P_n(x)$	: probability being nipped	[-]
$F(\theta)$	: function defined by Eq.(3)	[-]	$P_r(x)$	: probability being crushed	[-]
			$Q(x)$	: function defined in Eq.(2)	[-]

$q(x)$: function defined in Eq.(14)	[-]	ϵ_b : void fraction of ball bed at rest	[-]
R_b : radius of a region for possible grinding between two colliding balls	[m]	ϵ_{bo} : void fraction of ball bed within a mill in operation	[-]
$S(x)$: selection function	[s ⁻¹]	ϵ_p : void fraction of powder	[-]
U_v : fractional filling of ball void by powder in a vibrating mill	[-]	η : coefficient of collision energy transferred to particles	[-]
V_M : mill volume	[m ³]	θ_{bf} : angle to indicate surface level of ball bed at rest	[rad]
V_o : volume of zone of possible grinding	[m ³]	θ_{bo} : angle to indicate surface level of ball bed in operation	[rad]
V_r : mean relative velocity of ball	[m/s]	θ_{bs} : defined in Eq.(6)	[rad]
V_{rx} : relative velocity of ball when nipping a particle of size x	[m/s]	θ_f : angle of nip due to friction	[rad]
V_s : mean velocity of mill wall	[m/s]	θ_m : maximum angle of nip	[rad]
X_m : x_m/d_b	[-]	θ_n : geometrical angle of nip	[rad]
x : particle size	[m]	λ_a : average distance between two adjacent balls	[m]
x_m : particle size giving a maximum value of selection function	[m]	ν : Poisson's ratio	[-]
Y : Young's modulus	[Pa]	ρ_b : density of ball	[kg·m ⁻³]
Z_{ef} : frequency of effective collisions	[s ⁻¹]	μ : coefficient of friction between ball and particle	[-]
Z_l : frequency of collisions per ball	[s ⁻¹]		
α : acceleration	[m·s ⁻²]		
β : proportional constant	[-]		

References

- 1) Austin, L. G., K. Shoji and P. T. Luckie : *Powder Technol.*, **14**, 71 (1976)
- 2) Zhao, Q. Q. and G. Jimbo : *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **25**, 603 (1988)
- 3) Kuwahara, K. : Doctoral Thesis, Tohoku Univ., July (1985)
- 4) Shoji, K., L. G. Austin, F. Smaila, K. Brame and P. T. Luckie : *Powder Technol.*, **31**, 121 (1982)
- 5) Hayashi, M. and T. Tanaka : *J. Chem. Eng. of Japan*, **5**, 308 (1972)
- 6) Yashima, S. : "Funsai-to-Funtai-Busse (Chemical Engineering Series No. 10)", Baifuukan (1986)
- 7) Hiramatsu, Y., I. Oka and H. Kiyama, *J. of Mining Inst. Japan*, **81**, 1024 (1965)
- 8) Kuwahara, K., F. Saito and S. Yashima : *J. Res. Asso. Powder Technol. Japan*, **14**, 319 (1977)

新しい言葉

古い言葉

トライボソープション

トライボ(tribo)は「摩擦」、ソープション(sorption)は吸収と吸着とを合わせた「収着」の意。摩擦によって活性化された固体表面に各種の気体分子が通常の吸着に比較してより強固に付着し、その一部はさらに固体内部に侵入していく現象を指す。Ni への CO の吸着に関しては Heinicke らによって、また SiC への H₂, CH₄, C₂H₆ などの収着に関しては Hennig らによってそれぞれ詳

細に研究されている。さらに CO₂ や N₂ と各種貴金属や遷移金属との系、Ar などの不活性気体の吸着についても研究が行われている。

これらの研究の多くは、固体表面と周囲気体との反応に関する基礎的なものであるが、微粉砕時のメカノケミカル反応とも密接な関連がある。たとえば、Mg(OH)₂ の粉砕に伴う (001) 面間隔の増大は H₂O のトライボソープションの結果と考えられている。また、Ni(CO)₄ や TiN の生成反応もこのトライボソープションによって促進される。

トライボソープションがさらに重要な工業的意味を有するのは微粉砕機を利用した各種の表面改質技術との関連においてであろう。粉砕助材として用いられる添加物は多くの場合、被粉砕物との界面でトライボソープションを起こし、その結果、含浸法などに比較してより強固な付着が起こることが知られている。

(慶応義塾大学 仙名 保)