環状多槽型ビーズミルによる珪砂の破碎特性

松 本 幹 治*, 西 沢 均*, 内 藤 牧 男**

The Grinding of Silica Sand by a Coaxial Circular Multi-vessel Type Beads Mill

by

Kanji MATSUMOTO,[†] Hitoshi NISHIZAWA[†]
and Makio NAITO^{††}

The batch grinding of silica sand was carried out using a coaxial circular multi-vessel type beads mill. The long-term grinding caused reversed grinding where the particle size enlarged and reduced simultaneously. This reversed grinding occurred when the particle size became less than a critical value. The critical median value was larger when the peripheral speed of the agitator pin was larger. However, the BET specific surface area even increased within the range of reversed grinding.

The grinding rate constant estimated from Tanaka's equation was proportional to (the peripheral speed of the pin)^{1.55}, and it was inversely proportional to the particle concentration. The number of pins gave a different effect on the grinding performance from that resulting from the peripheral speed of the pin.

Key Words : Beads Mill, Wet Grinding, Zirconia Ball, Size Reduction, Reversed Grinding

1. 緒 言

媒体攪拌型ビーズミルは粒子の破碎¹⁻³⁾, 顔料・塗料の再分散^{4,5)}, および微生物細胞の破壊⁶⁻⁹⁾などに使用されている。効率的な破碎装置として一般的に具備すべき特性として, (1)破碎速度が大きい, (2)破

碎粒子の粒度分布の幅が狭い, (3)ビーズや槽壁からの摩擦物の混入が少ない, (4)消費動力が少ないことなどがあげられる。

破碎速度は攪拌速度を増加させ, ビーズ間の衝突頻度や衝突力を増大させることにより, また回転羽根の先端と破碎室壁との間隙を狭くし, ビーズ間に働く剪断力を大きくすることにより増加する⁴⁾。

破碎粒子の粒度分布の幅を狭くするには, 供給スラリーの流動状態をできるだけピストンフローに近づけることである。装置内の流動状態は滞留時間分布の測定により推定できる。横型ビーズミルでは回転羽根の形状や装置内の配置を変化させることにより滞留時間分布が変化することが示されている^{10,11)}。

上記の既往の研究成果, すなわち(1)回転羽根と槽壁の間隙は狭い方が破碎速度が大きくなる, (2)破碎室を多槽に分ける方がピストンフローに近づく, という結果を取り入れて, 以下に示す環状多槽型ビーズミ

平成元年3月6日受付

化学工学協会第54年度(1989年4月, 神戸)にて発表予定

* 横浜国立大学工学部物質工学部

(〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156)

TEL 045-335-1451 内線2866

** ホソカワミクロン(株)研究開発本部

(〒573 枚方市招提田近1-9)

TEL 0720-55-2220

[†] Dept. of Material Science and Chemical Engineering,
Fac. of Eng., Yokohama National Univ., Yokohama
240

^{††} R & D Center, Hosokawa Micron Corporation,
Hirakata-shi, Osaka 573

ルを試作した。

そこで本報告では試作した装置の回分破碎特性を珪砂を用いて調べた結果について述べる。

2. 実験装置と方法

2.1 破碎装置

Fig. 1に試作した環状多槽型ビーズミル(略称:多槽型ミル(Multi Vessel Type, M.V.T.))と、この試作装置の基礎となったアクアマイザー AQ 5(略称:単槽型ミル(Single Vessel Type, S.V.T.))の概略図を示した。多槽型ミルの駆動部は単槽型ミルのものを用いており、単槽型ミルは比較のために用いた。

多槽型ミルは同心円状にある2つの環状槽、すなわち内槽(Inner Vessel, I.V.)と外槽(Outer Vessel, O.V.)から成っており、環状部の間隙はいずれも30mmである。搅拌ピン側端と槽壁間の距離は約8mmと狭くなっている。特に指定していない場合における多槽型ミルの搅拌ピン数は内槽、外槽ともに4本で、単槽型ミルでは6本である。これらの搅拌ピンはいずれの槽においても同一円周上に等間隔で配置されている。多槽型ミルの内槽、外槽の各槽底に、スラリーおよびビーズ排出のためのねじ込み式排出孔(直径12mm)が同一円周上に等間隔で4箇所あけられている。

破碎に伴う摩耗物の発生を抑制するために、両ミルの槽壁および槽底にポリウレタン樹脂板を接着し、搅拌ピンにはポリウレタン管をそう入した。なお**Fig. 1**に示した両ミルの寸法は、高分子材料で被覆した状態における値である。

2.2 使用粒子とビーズ

本実験で使用した粒子は相馬産の珪砂(密度 $2.65 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)であり、コールターカウンターで測定した原料粒子(original particles)の粒度分布は**Fig. 4**

に示した。

使用したビーズは直径1.25mmの Y_2O_3 安定化 ZrO_2 ビーズ(密度 $6.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 東レ(株)製)である。

2.3 実験方法

所定量の珪砂にイオン交換水を加えてスラリー液量を一定にする。多槽型ミル内槽、外槽および単槽型ミルにおけるスラリー液量はそれぞれ 0.6×10^{-3} 、 1.0×10^{-3} および $1.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ とした。スラリーを破碎槽に入れ、続いて一定量の ZrO_2 ビーズ(多槽型ミル内槽:2.4kg, 外槽:4.0kg および単槽型ミル:8.0kg)を加えた。この場合各槽における槽底からビーズ面までの距離は約60~65mmで、槽底から液面までの距離は約85~90mmであった。

所定の搅拌速度で破碎を開始し、各測定時間ごとにミルの運転を停止し、破碎粒子の粒度分布測定用液として約 $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ のスラリーを採取した。粒度分布はコールターカウンターにて測定した。

破碎に伴うミル内の液温の上昇を防止するために、単槽型ミルでは槽外側のジャケットに冷却水を流した。また多槽型ミルでは各槽底にある排出孔のひとつからチューブポンプにより約 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$ の流量でスラリーを引き抜き、冷却水槽で熱交換を行った後、引き抜き孔と反対側にある排出孔にスラリーを戻した。冷却用チューブ内の液量は約 $9 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ であった。

破碎開始前の液温は288~290 Kであった。破碎開始2~3時間後の液温は、単槽型ミルでは296~298 K, 多槽型ミルでは300~303 Kに上昇したが、その後はほぼ一定になった。なお発熱に伴い水の蒸発が生じるが、液量を一定に保つために適量の純水を時々補給した。

3. 結果と考察

3.1 多槽型ミルにおける摩耗特性

多槽型ミルにおける摩耗特性を以下の手順により調べた。外槽に純水 10^{-3} m^3 , ZrO_2 ビーズ4.0kgを入れ、搅拌ピンの周速度2m/s(搅拌速度200 r.p.m)で12時間ビーズを搅拌した。ミルを停止後、槽内の液を全量回収し、公称孔径 $0.45 \mu\text{m}$ の精密ろ過膜(FM 45, 富士写真フィルム(株)製)でろ過し、その膜を373 Kで一昼夜乾燥した。 $0.45 \mu\text{m}$ のろ過膜に捕捉された乾燥固形物量は $3.5 \times 10^{-4} \text{ kg}$ であった。次にそのろ過膜を1073 Kで4時間加熱した後ろつば内の残渣量は $6 \times 10^{-5} \text{ kg}$ であった。これらの結果から、 ZrO_2 などの無機物の摩耗量は $6 \times 10^{-5} \text{ kg}$ であり、被覆材などの有機物の摩耗量は $2.9 \times 10^{-4} \text{ kg}$ であることがわかる。

Fig. 1 Schematic diagram of beads mills and their dimension

Fig. 2 Particle size of contaminant generated in blank test

摩耗物として有機物が相対的に多いが、絶対量は無視できる程度である。

Fig. 2に摩耗物の粒度分布の時間的変化を示した。この図から摩耗物の50%径(D_{50})と75%径/25%径(D_{75}/D_{25})の値は、破碎時間によらずほぼ一定で、かつ粒度分布が広いことがわかる。

3.2 逆破碎(造粒)現象

Fig. 3に多槽型ミルと単槽型ミルにおける破碎時間(t)と D_{50} の代表的な関係を示した。いずれの破碎条件においても、破碎初期は時間の経過につれて D_{50} は減少しているが、周速度(u)が大きい場合には $t > 6$ hになると逆に D_{50} が増加する現象、すなわち逆破碎現象が見られる。またこの逆破碎現象はいずれのミルにおいても u が大きいほど顕著に現われている。このような逆破碎(造粒)現象は遊星ミルによる乾式破碎¹²⁾、振動ミル¹³⁾およびアトライター¹⁴⁾による湿式粉碎においても観察されている。

多槽型ミル外槽において $u = 2.0$ m/sで破碎した粒子の $t = 8$ h(**Fig. 3**に示したa点)と18 h(**Fig. 3**に示

Fig. 3 Relationship among the grinding time, the 50% particle size and the specific surface area of ground particles

Fig. 4 Particle size distribution of ground particles at the points of a and b shown in Fig. 3. Curves A ~ D are particle size distributions for point a and curves E ~ G for point b. Refer to the text concerning to the measurement conditions of these curves.

したb点)における粒度分布を**Fig. 4**に示した。**Fig. 4**に示した曲線A~Dはa点における、曲線E~Gはb点における粒度分布である。これらの曲線のうち曲線A, B, C, E, Fの粒度分布はマイクロトラックで測定したものであり、曲線D, Gの粒度分布はコールターカウンターで測定したものである。

マイクロトラックで測定した粒度分布のうち曲線B, Eは50 Wで、曲線C, Fは300 Wで2分間超音波処理したもので、曲線Aは未処理のものである。超音波処理を行うと、 $t = 6$ hの破碎粒子においては少し凝集が生じるが、超音波処理による分散・凝集の平衡50%径は約0.4 μ m程度であることがわかる。一方、 $t = 18$ hにおける粒子は超音波処理によっても粒度分布はほとんど変化しておらず、このことは超音波処理程度では分散しない強固な造粒体が形成されていることを示している。また曲線D, Gの結果から、本測定に用いたコールターカウンターの測定下限粒径は約0.4 μ mであることがわかる。

Fig. 3に示したa, b点における破碎粒子のSEM写真を**Fig. 5**に示した。この写真からb点において観察される造粒体は、造粒体周辺に見られる粒子と同程度の粒径をもつ微細粒子がかなり密に詰ったものであることがわかる。この結果は、逆破碎による造粒は粒子間の接触面に対して局所的に強い力が加わると、粒子表面が融着して生じる、という考え方¹⁵⁾を支持するものである。

Fig. 3に $u = 2.0$ m/sで破碎した粒子のBET法(窒素吸着)で求めた比表面積(S)と破碎時間の関係を同時に示してある。この結果は、造粒体の生成にもかかわらず比表面積は破碎時間の経過につれて増加している。すなわち粒子の破碎が進行していることを示して

Point a
($t=6\text{h}$)

Point b
($t=18\text{h}$)

Fig. 5 SEM photos of ground particles and agglomerate at the points of a and b shown in Fig.3

いる。このことは、**Fig. 5**のSEM写真においてもb点における破碎粒子の粒径はa点における粒子の粒径よりも確実に小さくなっていることから裏付けられる。

次に逆破碎現象が生じる条件について検討した。

いろいろな破碎条件における攪拌ピンの全移動距離($L=t \cdot u$ [m])と D_{50} の関係を**Fig. 6**に、また全移動距離と D_{75}/D_{25} の関係を**Fig. 7**に示した。**Fig. 7**において D_{75}/D_{25} の値は破碎時間の経過につれて小さくなるが、ある L の値からその値は大きくなる。この D_{75}/D_{25} の値が大きくなり始める L の値が逆破碎が発生

Fig. 6 Relationship between the total moved distance of one pin ($t \cdot u$) and 50% particle size

Fig. 7 Relationship between $t \cdot u$ and D_{75}/D_{25}

し始める時期に対応し、その時の D_{50} の値は**Fig. 6**から求められる。**Figs. 6, 7**から、逆破碎は D_{50} の値がある値(コールターカウンタ法による測定では約 $0.8\mu\text{m}$)以下になると発生するが、 u が大きい方がより小さな L の値から、またより大きな D_{50} 値から始まる傾向があることがわかる。

3.3 破碎速度の周速度依存性

長時間破碎を行うと造粒が生じるが、短時間では u が大きいほど早く微粒になり破碎速度は大きくなっている。今、湿式破碎においても破碎限界があり、田中の式¹⁶⁾が成立すると仮定すると、比表面積(S)の時間的变化はEq.(1)で表わされる。

$$\frac{S_{\infty} - S}{S_{\infty} - S_0} = \exp(-kt) \quad (1)$$

ここで S_0 , S_{∞} はそれぞれ $t=0, \infty$ における比表面積で、 k は破碎速度定数である。今、 $D_{50}=0.7 \sim 50\mu\text{m}$ の範囲で $S=a/D_{50}$ (a は定数)が成立し、 $D_{\infty}=0.7\mu\text{m}$ であると仮定して、各 u における t と $(S_{\infty} - S)/(S_{\infty} - S_0)$ の関係を示したのが**Fig. 8**である。

Fig. 8から $t < 4\text{h}$ では各 u においてEq.(1)がは

Fig. 8 Plotting of t vs. S according to the Tanaka's equation, i.e. Eq.(1)

Fig. 9 Relationship between k or k/u and u

ば成立していることがわかる。Fig. 8 の直線の傾きから求めた k および k/u を u に対してプロットしたのが Fig. 9 である。Fig. 9 から k は Eq. (2) で近似できることがわかる。

$$k = 0.15 u^{1.55} \quad (2)$$

アトライターにおける実験結果では $D_{50} = 1.5 \mu\text{m}$ の粒子を得るための所要破碎時間 ($t_{1.5}$) と搅拌速度 (N) の関係は Eq. (3) で表わされ¹⁷⁾、我々の結果とほぼ同じ指数関係になっている。

$$t_{1.5} \propto N^{-1.5} \quad (N = 145 \sim 350 \text{ r.p.m.}) \quad (3)$$

ところで高速搅拌型ビーズミルでは、

$$k \propto u^{2.3 \sim 3.0} \quad (u = 5 \sim 15 \text{ m/s}) \quad (4)$$

の関係がえられており^{3, 18)}、周速度の効果が低速搅拌型ミルに比較して大きくなっている。

3.4 破碎速度の粒子濃度依存性

周速度 $u = 2.0 \text{ m/s}$ において粒子濃度 (M) を変化させて破碎した場合の t/M と D_{50} の関係を Fig. 10 に、 t/M と D_{75}/D_{25} の関係を Fig. 11 にそれぞれ示した。Fig. 10 から D_{50} は t/M の関係は M によらずほぼ一本の曲線で表わされ、また Fig. 11 から逆破碎が生じる t/M の値は M によらず $t/M \approx 3 \times 10^{-2} [\text{h} \cdot \text{m}^3/\text{kg}]$ であることがわかる。

Fig. 8 に示した方法により求めた k と M の関係およ

Fig. 10 Relationship between t/M and D_{50}

Fig. 11 Relationship between t/M and D_{75}/D_{25}

Fig. 12 Relationship between k or $k \cdot W$ and M

び M と kW (W : 粒子質量) の関係を Fig. 12 に示した。この図から本実験範囲内では k は M に反比例し、 kW は M によらずほぼ一定、すなわち単位質量当りの粒子がある一定の粒径にまで破碎されるに要する時間はほぼ一定であることがわかる。

3.5 破碎速度の搅拌ピン数依存性

搅拌ピンの本数の増減が、周速度の増減と類似の効果をもつかどうかを検討した。Fig. 13 にピン数 (P) × 破碎時間と D_{50} および D_{75}/D_{25} の関係を示した。この図からピン数が 4 本より 2 本の方が、同一

Fig. 13 Effect of number of agitator pins on the grinding performance

$P \cdot t$ 値においては D_{50} 値はより小さくなり、また逆破碎現象はより小さな $P \cdot t$ 値で発生していることがわかる。

Fig. 13 に示した結果から求めた $u = 2.0 \text{ m/s}$ の場合の $P = 2$ 本と 4 本における破碎速度定数はそれぞれ $k = 0.30$ と 0.42 h^{-1} であった。一方、4 本ピンにおける $u = 1.0 \text{ m}$ と 2.0 m の場合の k 値は、Fig. 9 からそれぞれ $k = 0.15$ と 0.42 h^{-1} であり、 $u = 1 \text{ m}$ における k の値は Fig. 13 の $P = 2$ 本における k 値よりもかなり小さくなっていることがわかる。この結果は、ピン数の増減は周速度の増減とは異なる効果があることを示唆している。

このことは、 $P = 2$ 本と 4 本における消費電流値がそれぞれ 1.55 A と 1.45 A であり、ピン数の少ない方が消費電流が増加していることからわかる。ピン数が多いと消費電流が減少する理由は、ピン数が多いとピンの攪拌効果によりビーズの浮遊状態を持続し易くなり、そのために流動(攪拌)抵抗が減少することによって考えられる。

4. 結 言

試作した環状多槽型ビーズミルの回分破碎特性を珪

砂を用いて検討し、以下の結果を得た。

(1) 長時間破碎を行うと造粒体が生じる逆破碎現象が生じた。この逆破碎現象は破碎粒子の50%粒径がある値以下になると生じるが、攪拌ピンの周速度が大きいほど早期に、かつ相対的により大きい50%粒径で生じた。しかしながら、逆破碎が生じてても比表面積は増加し、破碎は進行していることを確認した。

(2) $D_{50} > 0.7 \mu\text{m}$ における破碎過程は田中の式で近似され、その式から求めた破碎速度定数は周速度の1.55乗に比例し、粒子濃度に反比例した。

(3) 攪拌ピンの本数の増減は周速度の増減とは異なる効果があることがわかった。

〔謝 辞〕 本研究の比表面積測定に御協力いただいた横浜国立大学物質工学科小笠原研究室に対して、また本実験を行うにあたり適切な助言をいただいた名古屋工業技術試験所の桑原好孝氏に対して謝意を表します。

Nomenclature

D : particle size	$[\mu\text{m}]$	S_{∞} : value of S at $t \rightarrow \infty$	$[\text{m}^{-1}]$
D_{25}, D_{50}, D_{75} : 25, 50 and 75 percent particle size, respectively	$[\mu\text{m}]$	t : grinding time	$[\text{h}]$
k : grinding rate constant	$[\text{s}^{-1} \text{ or } \text{h}^{-1}]$	u : peripheral speed of agitator pin	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
L : total moved distance of agitator pin defined by $u \cdot t$	$[\text{m}]$	W : weight of particles	$[\text{kg}]$
M : particle concentration	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$	< Abbreviated words >	
P : number of agitator pins	$[-]$	V.T. : type of vessel	
S : specific surface area of particles $[\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ or } \text{m}^{-1}]$		S.V.T. : single vessel type	
S_0 : value of S at $t = 0$	$[\text{m}^{-1}]$	M.V.T. : multi vessel type	
		I.V. : inner vessel	
		O.V. : outer vessel	

References

- 1) Suzuki, K., Y. Kuwahara, and M. Misuno : *J. Soc. Powder Technol. Japan.*, **20**, 82 (1983)
- 2) Taniguchi, T., H. Tanaka, and S. Hirao, : *ibid.*, **22**, 376 (1985)
- 3) Stehr, N. and J. Schwedes, : *Ger. Chem. Eng.*, **6**, 337 (1983)
- 4) Jenczewski, T. J. : *Canad. J. Chem. Eng.*, **50**, 59 (1972)
- 5) Heim, A. and R. Leszczyniecki, : *Aufbereitungs - Technik*, **594** (1985)
- 6) Currie, J. A., P. Dunnill, and M. D. Lilly, : *Biotechnol. Bioeng.*, **14**, 725 (1972)
- 7) Woodrow, J. R. and A. V. Quirk, : *Enzyme Microb. Technol.*, **4**, 385 (1982)
- 8) Schutte, H., K. H., Kroner, H. Hustedt and M. - R. Kula, : *ibid.*, **5**, 143 (1983)
- 9) Matsumoto, K., S. Ito, H. Ohya and M. Naito, *J. Soc. Powder Technol. Japan.*, **26**, 32 (1989)
- 10) Schutte, H., R. Kraume-Flugel and M. - R. Kula, : *Ger. Chem. Eng.*, **9**, 149 (1986)
- 11) Lietz W. : *Chem. Techn.*, **24**, 22 (1972)
- 12) Zhao, Q., S. Yamada, and G. Jimbo, : *J. Soc.*

- Powder Technol. Japan.*, **25**, 297 (1988)
- 13) Kuwahara, Y., K. Suzuki, T. Ishizuka, N. Azuma and M. Awano : Proceedings of trilateral symposium on particuology, p.184, Beijing (1988)
- 14) Takada, F., T. Yamashita and H. Kimura, : Proceedings of Korea-Japan Powder Technology Seminar, p.76, Pusan (1987)
- 15) Inoue, T. : *J. Soc. Powder Technol. Japan.*, **22**, 403 (1985)
- 16) Tanaka, T. : *Kagaku Kogaku*, **18**, 4 (1954)
- 17) Mitsui Miike Kakohki Co., Ltd. : Technical report on attritor
- 18) Sodler III, L. Y., D. A. Stanley and D. R. Brooks, : *Powder Technology*, **12**, 19 (1975)

＜新刊紹介＞

“PARTICUOLOGY’ 88”

G. Jimbo, J. K. Beddow and M. Kwauk 編
Scienc Press, Beijing

1986年に設立された中国顆粒学会の英語名である PARTICUOLOGY をタイトルとした本書は1988年9月5日ー8日に北京で開催された中日米3国粉体工学シンポジウムのプロシーディングであり、編者はシンポジウムのオーガナイザーである。

章建てはシンポジウムのセッションと同じで、Measurement and Characterization (18), Effect of Physical Properties (6), Transport (3), Grinding (9), Aerosol (5), Fluidization (7), Liquid の8章から構成されている。なお、括弧内の数字は掲載論文数である。そして分野的には、基礎科学、化学、冶金、エネルギー、工学、環境などの広い範囲の話題が取り上げられている。

シンポジウムが中国で開催されたので、当然のことではあるが、掲載されている論文も中国の研究者によるものが多い。そして、理論計算が比較的多いように思われる。

日本や米国、ヨーロッパなどの研究発表は目に触れる機会も多いが、中国の研究については余りないだけに中国の粉体工学の現状を知る上でも貴重な書と言えよう。

なお、タイトルの PARTICUOLOGY は Professor Beddow と Professor Kwauk が粉粒体の科学と工学に対する中国名、顆粒学(ケリーシュエ)をラテン語の接頭語 PARTICULA と学問を意味するギリシャ語の接尾語 LOGIA を並べて作ったとのことである。

(金沢大学 金岡千嘉男)