

粉砕工程の可視化と制御に関する基礎的検討

(粉砕制御に関する実験的検討)

(株)マキノ ○神谷昌岳、近藤充記、島和也、伴なお美
大阪府立大学大学院 工学研究科 中平敦

粉砕技術の高度化を目的にボールミルでの粉砕制御システムを検討している。セラミックス系材料の湿式粉砕において、インライン粒子計測と運転条件の可変性を実験検討し、①H⁺NMRの緩和時間から求める比表面積測定が有効であること ②データの連続性から粉砕効率の変化が読み取れることの結果を得て、ミル運転の最適化を切り口とする粉砕制御システム開発の可能性を確認した。

1. はじめに

流動や混合などの粉体ハンドリングでの現象解明を考える上で、DEMシミュレーションを活用した動的粒子挙動解析は非常に有効である。粉砕工程においても媒体型粉砕機の回転により媒体ボールに付与される力の接線、法線方向成分、全ボール運動量や衝突回数等の計算値から衝突エネルギー量が見積ることが可能で、粉砕工程の理解に大きく貢献している。しかしながら、それらは媒体の運動状態の理解であって、様々な物性を呈する砕料の粉砕工程を直接理解するものではない。筆者らはボール媒体型ミルでの粉砕工程を砕料の状態変化を知覚することで可視化し、工程の効率化や適正化をはかるための技術開発を進めている。今回、モデル粉体に対して湿式粉砕実験を実施し、粉砕工程の可視化と運転条件の最適化に向けた検討を進めたのでそれらについて報告する。

2. 湿式ボールミル粉砕での現象論

ボールミル粉砕では目標粒度により媒体ボールの材質と大きさ、ミル容積充填率、砕料の粒度、充填量が仕込み条件として、またミル回転数と処理時間が操作条件として設定される。仕込みに際しては、下記に示す幾つかの経験則が参照されるが、多くのケースではノウハウや経験則に従って処理が成されている。

①粉砕効率とボール径、砕料粒径との関係¹⁾

$$\varepsilon = \exp\left\{-a\left(\frac{D}{d}\right)^n\right\} \quad \varepsilon = \text{粉砕効率、} a, n = \text{定数}$$

D=ボール径、d=砕料平均径

②粉砕のエネルギー消費量²⁾

$$E = bD^m \cdot \varepsilon \quad b = \text{ボール運動エネルギー減衰に関する定数} \quad m = \text{ボール速度に関する定数}$$

これらの経験則や実験則が意味するところは、粉砕工程での粒子径変化による粉砕効率の低下が必然的に発生する事であり、エネルギー消費効率には媒体ボールの速度に影響する因子も寄与するという事である。ミル操業に際してのノウハウや経験知はa,b,n,mなどの定数を半數値化することにあるのかもしれない。

3. 粉砕工程可視化手法についての考察

砕料が粉砕されることでサイズダウンする現象をRittinger則に従うと仮定すると、粉砕のためのエネルギーは新生表面の生成に費やされる。

$$\frac{dS}{dt} = W \frac{dSw}{dt} = W \cdot c \cdot E \quad \frac{dSw}{dt} = cE = c b D^m \cdot \varepsilon \quad (\text{eq.1})$$

W: 砕料重量 c: 次元変換の比例定数

これらの関係式からは、粉砕に伴う比表面積の増加傾向から粉砕効率の変化を読み取ることが出来る事と考えることが可能である。

粉砕機中での砕料の比表面積はガス吸着法によるBET値計測が一般的であるが、N₂などのガス分子をプローブとした平衡現象に基づく厳密な手法であり、乾燥、真空脱

粉砕、インライン計測、H⁺NMR、比表面積、粉砕エネルギー
KAMITANI Masataka,¹⁾²⁾ KONDO Mitsunori¹⁾, SHIMA Kazuya¹⁾, BAN Naomi¹⁾, NAKAHIRA Atsushi²⁾
1)株式会社マキノ (Phone0569-36-0121 Fax0569-35-0130) masataka.kamitani@makino-co.co.jp
2)公立大学法人 大阪府立大学大学院 工学研究科 物質・マテリアル専攻

気などの前処理を含めて計測に時間を要することから粉碎現象との同期性は期待できない。湿式粉碎の場合には、砕料周り、界面には多量のH⁺が存在している。これらのプロトンは砕料界面と吸脱着を繰り返していると考えられ、H⁺の状態把握を把握することが出来れば砕料界面の情報を得ることが出来ると考えられる。H⁺の動きや状態は近年の科学技術の進歩に伴い、小型化、汎用化したNMRにより把握することが出来るようになってきた。パルス型NMRを用いて得られる砕料を含むスラリーのNMR緩和時間は、粒子体積分率、表面積に応じてeq.2に示す関係が成立することが報告されている³⁾。

$$R_{av} = \psi_p S L \rho_p (R_s - R_b) + R_b \quad (\text{eq.2})$$

R_{av}: サンプル系の平均緩和時間逆数

ψ_p: 粒子体積分率 S: 粒子の比表面積

L: 粒子表面での濡れ厚み ρ_p: 粒子密度

R_s: 表面吸着水層による緩和時間逆数

R_b: 溶媒水による緩和時間逆数

eq.2に緩和時間に関する理論的背景を示すが、すなわち、媒質の緩和時間がわかっているならば、粉体粒子を含んだ系での緩和時間Tから表面積を求めることができる。磁場による励起モードとしてspin-spin緩和を実施した場合、緩和時間T₂はミリ秒オーダーであることから、パルスNMR法では多重回の計測とそれらのフーリエ変換による平均緩和時間プロファイルをごく短時間で決定できることから、粉碎工程との同期性が確保できる可能性があると考えられる。Fig.1に本研究で用いたパルスNMRの外観を示す。



Fig.1 Pulse NMR apparatus.
Acorn flow: Xigo nanotool

4. 粉碎制御に関する条件設定

粉碎制御の可能性を実験的に検討するために、実験として、基本特性の把握のための標準的な粉碎実験を実施した。使用した原料は、低アルカリ性ガラス粉体（廃液

晶パネルガラス）として粉碎条件は後述するボールミル条件を基準とした。⁴⁾ Fig.2に基準粉碎での粉碎時間とN₂-BET比表面積の変化を示す。

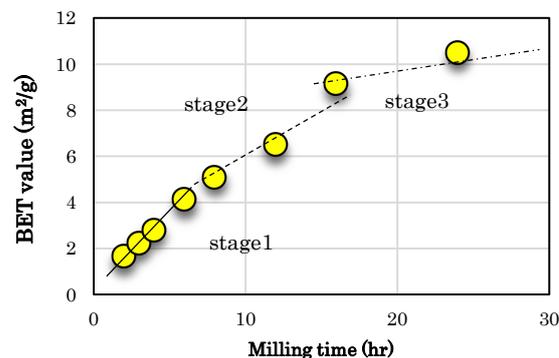


Fig.2 BET surface area change on glass wet milling in former test.

Fig.2からはBET比表面積の増加傾向は直線的ではなく、3つの段階に分けられることがわかる。すなわち9時間までのstage1と9-16時間までのstage2とそれ以降のstage3である。eq.1から比表面積の増加と粉碎効率の関係性が指摘されることから、各stageでは粉碎の支配的モードが異なっていることが考えられるので、本件等ではstage2とstage3でのミル回転数を変更する実験を実施することとした。

5. 実験および結果

1) 実験計画

本実験では配合系としてセラミック配合（珪砂、カオリン、炭酸カルシウム）材料と単元系としてガラス（廃液晶パネルガラス）材料を出発原料として、Table.1に示すような条件で湿式ボールミル粉碎を実施した。物性評価はサンプリング毎にレーザー回折法による粒子径分布、N₂ガス吸着法BET比表面積測定、超音波減衰法による電位測定、ICP発光分析による溶出イオン濃度測定、パルスNMRによるspin-spin緩和時間測定、SEM粒子観察を実施した。なお本稿では紙面の都合上、主にtest1-3の結果について述べることにする。

2) 発生エネルギー解析

本実験条件でのDEMシミュレーションによる発生衝突エネルギー解析を実施した。衝突エネルギー次式で与えられる。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^i m v^2 \quad m: \text{ボール質量}, v: \text{ボール速度}$$

		test 1	test 2	test 3	test 4	test 5	test 6
Series		Compound			Glass		
Rotation	stage 1	65	65	65	65	65	65
	stage 2	65	45	25	65	45	25
	stage 3	65	45	25	65	45	25
Dimension(mm)		φ210×210					
Internal volume		7.3 L					
Lining		Alumina					
Media	material	Alumina					
	weight (kg)	32					
	diameter (mm)	φ30					
Preparation	powder (kg)	4.2					
	water (kg)	1.5					
	water ratio	0.53					
	water height (mm)	110					

合、溶液系の粘度に影響を受ける。本検討ではレオロジー測定から求めた 300cps を使用した。Fig.3 に test1 条件（粉体投入なし）での計算結果を示す。

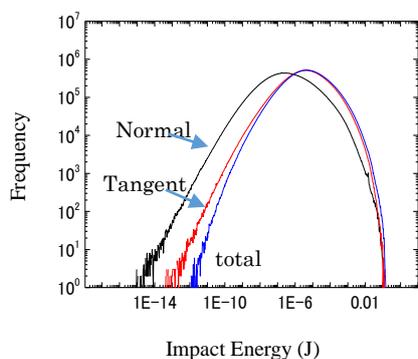


Fig.3 Impact Energy consumption by DEM at mill rotation 65rpm, ball occupation 20vol%

3) 実験結果

Fig.4 に test1-3 での BET 比表面積変化を示す。

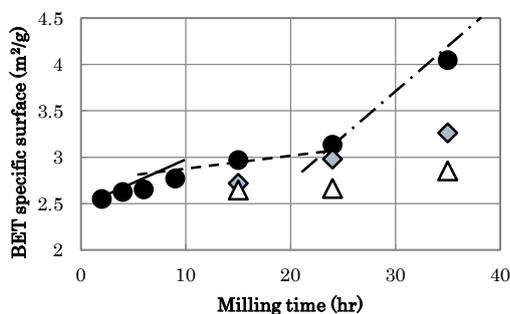


Fig.4 BET surface area changes for milling time on test1-3, ●test1 ◆test2, △test3

また、test1-3 において stage2 での比表面積値に若干の差異が生じており、低回転数になるほどその差は明確にな

っているが、粒子径分布では顕著な差異は観測されない。また、Fig.5 にはパルス NMR による計測緩和時間から求めた比表面積値を粉砕時間に対してプロットしたデータを示す。

これらのデータからは、各 test 間での比表面積値の差はあまりついておらず、計算値も BET 値と若干異なっているが、乾燥前処理を必要とせず、数分以内の短時間での計測が可能であり、各 stage の存在認識、変化点の検出には十分な精度を有していることが確認できる。

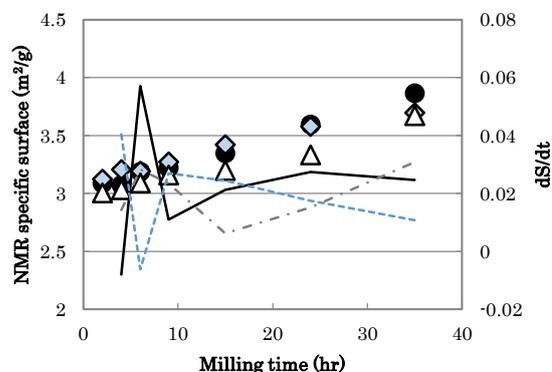


Fig.5 NMR specific surface changes on test1-3, calculated by eq.2 ($Ka=0.00021$) ●test1 ◆test2, △test3, line●, dash◆, point line△

6. 考察

1) 効率的粉砕条件の検討

比表面積値の増加傾向から粉砕効率の変化が理解可能であるということは eq.1 から理論的にも誘導されており、インラインでその変調を検出し、最適粉砕のための操業条件に反映することを目的とした検討を進める上で、粉砕各 stage での現象を詳しく調べておく必要がある。

とポテンシャルからは微粒子の生成やそれらの分散状態を理解することができるが、Fig.6 からは 9hr までの

stage 1 では効率的な粉砕による微粒子生成が進行していることが判る。それ以降の stage2 ではζポテンシャルの

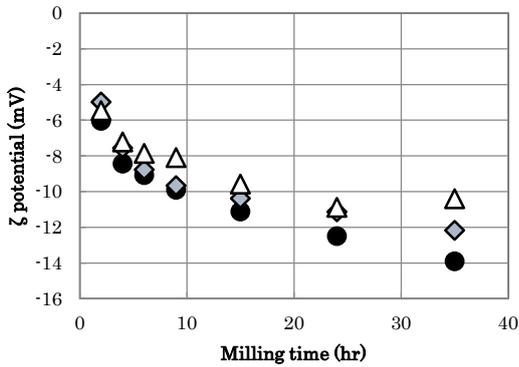


Fig.6 ζ potential changes of test1-3 measured by ultrasonic attenuation method. ●test1 ◆test2、△test3

絶対値の増加傾向は緩やかになるが、20hr 付近までは test1-3 においての顕著な観測されない。同様のことは Fig.4 の BET 比表面積変化からも推察が出来る。すなわち、stage2 では微粒子生成とその分散安定化が進行していると考えることが可能である。回転数を低下させることで媒体に付与させる運動エネルギーは下がり粉砕のための衝突エネルギーレベルも低下するにも拘わらず、比表面積、ζポテンシャル値に顕著な回転数依存性が認められないのは、粉砕の物理的現象だけでなく、成分の溶解とそれらの微粒子表面での再吸着が進行しているのではないかと考えられる。Fig.7 に test 1 での stage1 と stage2 での粒子表面の SEM 像を示す。

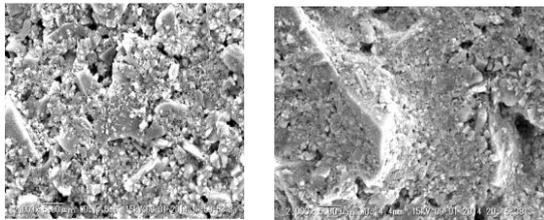


Fig.7 SEM images of test1 samples for 2hr(left) and 16hr(right), magnitude ×2000

stage2 では粒子表面に細孔の発生が顕著に認められる。これはこのステージで化学的溶解が起こっていることを示唆している。また、湿式ミル中で砕料は媒体ボール表面、ミル壁に付着、ボール間隙溶液中に分散して存在していると考えられることから、ボールミル中で起こる化学溶解に好適な因子には媒体ボール同士の接触頻度が重要となってくるであろう。Fig.8 にスラリー液成分の ICP 分析の結果を示す。

ミル中でのボール同士の接触頻度 C は

$$C = \frac{9}{2} \frac{vb}{\pi D^4} V_{bp} \cdot f(x) \cdot v$$

ただし、D:ボール直径、vb:ボール体積、 V_{bp} : ボール体積分率、 v : ボールスピード、 $f(x)$: ミル条件(ボール運動状態、ミルの大きさなど)から求められる接触関数

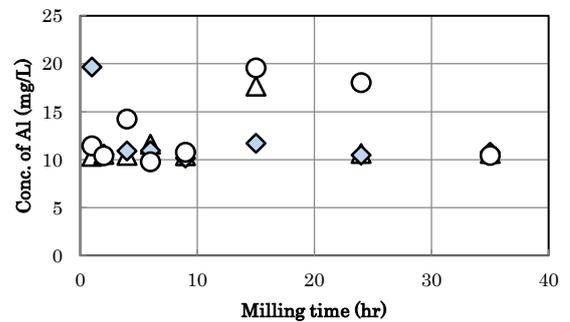
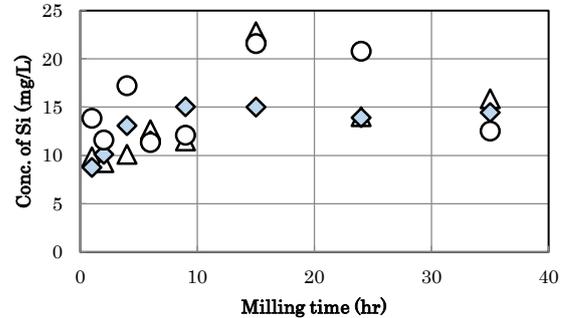


Fig.8 ICP analysis of milling slurry in test1-3 for Si and Al ion concentration. ○test1 ◆test2、△test3

で与えられるとの報告²⁾もあるが、ボールスピードを上げれば接触頻度も上がることは、金属などのエロージョン研究⁵⁾からも指摘されていることである。しかしながら、DEM シミュレーションでは高速のボール衝突では弾性反発が大きくなりすぎて、逆に接触頻度は上がらないという計算結果を得ていることから、stage2 においては回転数を下げることで効率的条件を見出せる可能性があると考えられる。Fig.9 に DEM による接触頻度解析の結果を示す。

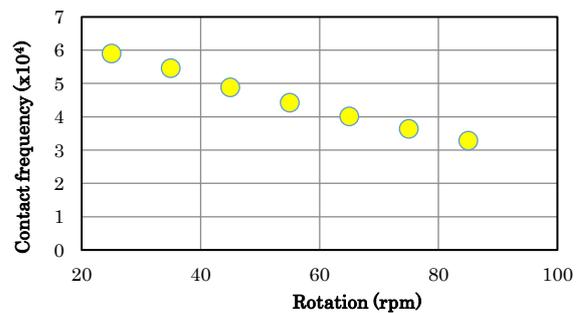


Fig.9 DEM simulation output of contact frequency

2) 粉砕制御の可能性について

媒体ボールの大きさによる空隙径の制約により、被粉砕砕料がある一定径以下になると粉砕効率が低下することは物理の示すところである。しかしながら、粉砕現象は物理則だけでなく、物理化学的な側面からも議論されるべき事象であり、特に微粒子の液中分散—凝集を伴う湿式粉砕にあつては、粉砕工程はサイズダウンだけでなく、微粒子分散状態を安定化させるという目的も重要である。従つて、湿式インラインでの砕料の状態を監視するには、比表面積だけでなく、微粒子の分散、凝集状態を把握する必要がある。

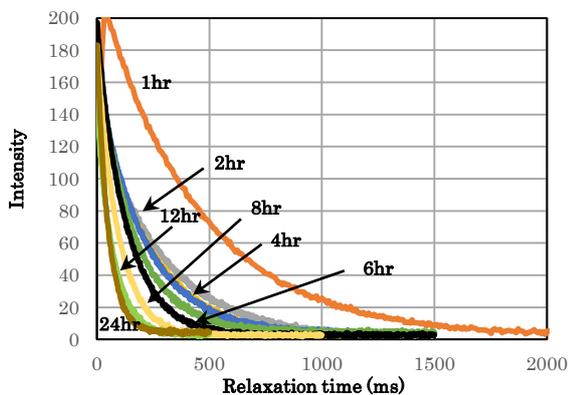


Fig.10 H⁺NMR profiles on glass milling that former test

緩和時間曲線の初期勾配には、下式で記述される緩和挙動、 $I=I_0 \exp(-\frac{2\tau}{T_2})$ にあつて、H⁺の自己拡散係数や磁気勾配、磁気回転比などの物理量を含んでいることが指摘されている⁶⁾ことから、微粒子分散や凝集に掛かる情報を含んでいると考えられる。従つて、緩和曲線初期勾配も対象とすることで粉砕制御技術の開発に有効であると考えられる。

7. 結論

1) セラミック配合原料およびガラス粉体に対して、湿式ボールミル粉砕を実施し、粉砕に伴う砕料物性の変化、溶液成分量の増加を定量的に観察した。

2) 粉砕に伴う砕料の物性のうちで、生成される新生表面に対するH⁺吸着量から比表面積値として捉える手法の精度をパルスH⁺NMR法により検討した。

3) パルスH⁺NMRによる緩和時間は短時間で計測可能であることから、粉砕進行状態のインライン計測の可能性に道を拓くものであり、本検討では粉砕効率の変化を

捉えることが出来た。

4) 粉砕工程をパルスH⁺NMR法にて監視することで、粉砕効率の変化を捉え、逐次条件最適化をはかるという粉砕制御技術の開発の可能性を認識したのでシステムとして技術開発さらに進めていきたい。

8. 参考文献

- 1) H.E.Rose and M.I.Mech., *Trans.Inst.Chem.Engrs.* 35, 87-97 (1957)
- 2) 田代新次郎、五十嵐秀二、日本セラミックス協会学術論文誌 98 [10] 1082-87 (1990)
- 3) E.Sabadini, F.C.Egidio, F.Y.Fujiwara, et.al, *J.Phys.Chem,B*2008,112,3328-3332 (2008)
- 4) 神谷、近藤、伴、島、小林、笠井、中平 他、粉体工学会 第50回技術討論会、講演予稿集 pp6-7 (2015)
- 5) 矢吹彰広、広島大学学位論文、41-53 (1999)
- 6) C.Roberts.et.al, *Macromolecules*,2001,34,538-543

謝辞

本稿執筆に当たり、武田コロイドテクノ・コンサルティング株式会社 武田真一博士・社長に有益な助言を戴きました。また、実験サンプルの提供やデータ解析、結果のディスカッションに関し、前田陶料株式会社、株式会社マエダマテリアル 前田悦弘社長にお世話になりました。両氏に心より御礼を申し上げます。