

はじめに

本章では、粉砕技術と効果的処理について解説する。まず、固体を機械的に粉砕する目的を述べ、その上で、固体の粉砕における粒子径の分布について解説し、粉砕物の粒子径分布の表示法と平均粒子径の関係並びに平均粒子径と粉砕エネルギー(仕事量)の関係(エネルギー法則)、固体の粉砕しやすさ・しにくさ(粉砕抵抗あるいは粉砕能)、粉砕速度論などを説明する。また、各種粉砕機とその分類と特徴を解説し、機種選定の補助資料とした。粉砕効率改善策はこの分野の究極の目的であり、参考となる基礎資料として、雰囲気中の水分調整、分級操作の併設、水を含めた粉砕助剤の活用、粉砕操作やミル構造の最適化による改善例を紹介する。最後は、粉砕を推進するための基本的な4条件について解説する。

1. 固体の粉砕とその目的

粉砕は固体に力学的な力(試験力)を作用させて砕き、細かくする操作である。この操作の巨視的理解は、固体の粒子径の減少あるいは表面積増大である。一方、粉砕の微視的理解として、構成する原子間結合の破断による結晶構造の変化、それによる固体の活性、そして活性増大による粉体(微粒子)の不安定と安定化のための物理化学的な変化である。この安定化の結果として特に微粉砕では微粒子凝集、相転移、固相反応等が観察できるが、特に、粉砕の主目的は粒子径減少(表面積増大)であるので、微粒子凝集は避けなければならない。よって、粉砕の目的は以下に示す特性や効果の促進にある。

- ① 固体の反応性
- ② 固体の混合・流動性
- ③ 固体の成形性
- ④ 固体(廃棄物・鉱物など)に含まれる有価物の分離・濃縮
- ⑤ 粒子の形状調整
- ⑥ 固体粒子の表面処理・改質
- ⑦ 固体の無定形化、複合化、合金化
- ⑧ メカノケミカル効果

2. 粉砕産物の粒子径分布

粉砕で到達可能な粒子径 d [m] は、数 μm からサブミクロンサイズである。ただし、粉砕で得られる粒子径は単一サイズは稀で、一般には、広い粒子径分布を持つ。図 3-1 には種々の粒子径

存下でのミル内媒体(ボール)運動のCSに際して、DEMモデルの3つの要素(スプリング、ダッシュポット、スライダ)に対応する弾性係数 K [Pa]、粘性係数 η [-]、摩擦係数 μ [-]の3つのパラメータの最適化について検証し、以下の結論を得た。

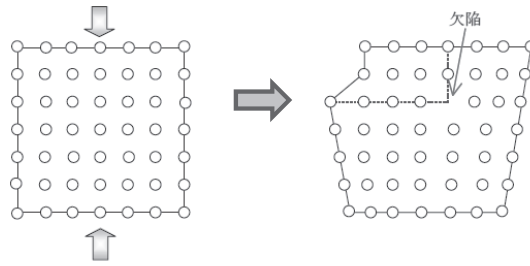
- ① 弾性係数 K [Pa]: 用いる媒体のヤング率の値を使う。
- ② 粘性係数 η [-]: 媒体質量を m とすると、臨界粘性係数 η_c は $\eta_c = 2\sqrt{mK}$ であり、 $\eta=(0.1 \sim 1)\eta_c$ の範囲でどれをとっても結果に及ぼす影響は小さい。実際には $\eta = 0.2\eta_c$ をとることが多い。
- ③ 摩擦係数 μ [-]: 用いる原料粉体によって媒体(ボールなど)運動のCS結果が大きく異なる。すなわち、粉体共存下での媒体運動は粉体の摩擦特性に大きく影響される。そこで、用いる粉体の安息角を測定し、図4-7よりDEMモデルの最適摩擦係数とする。

よって、本手法のDEMによるCSでは、

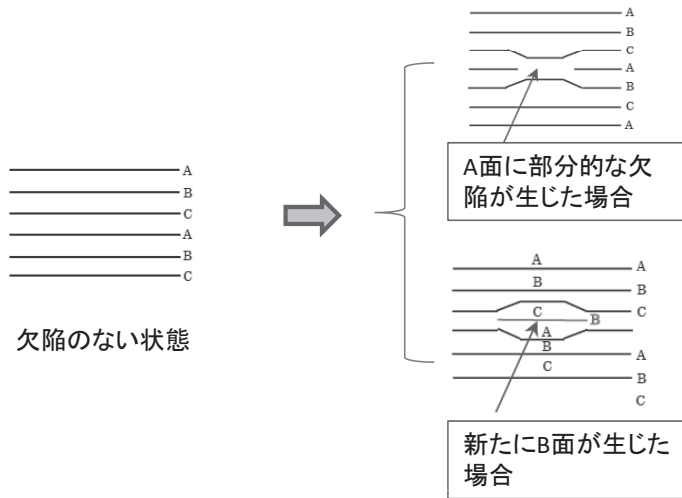
- ① 媒体のみのDEMによるCSであり、原料の粉体粒子の存在は考慮するが、その運動は計算しない。
- ② 粉砕原料が存在する場合も実際のミリングとほぼ同様の媒体運動がCSで再現できる。

4.3 粉砕実験結果とDEMによるCS結果の融合

図4-8～4-10に示した実験と同じミルを用い、同じ原料の水酸化アルミニウム(ギブサイト、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、平均粒子径 $d_m=33 \mu\text{m}$ (粒子径分布は図4-8参照))が共存するとして、転動ミル内でのボール運動のCS情報から求められる E_w とミル回転速度比 (N/N_c) の関係を図4-11¹³⁾に示す。図より E_w は (N/N_c) とともに大きくなり、 $(N/N_c)=$ 約90%でほぼ極大値を示し、さらに N を大にすると急激に減少する。また、同一 (N/N_c) で比較すると、 d_M が大きくなると、 E_w も大になる。この理由は、前述の粉砕速度の場合と同様、 d_M が大きいほどボールが高く上昇し、 E_w が大きくなるからである。この結果は、 N が小さい範囲では、媒体はミル内を回転方向に持ち上げられ、遠心力より重力が勝り、一定の高さになった後落下するが、 N が N_c 以上になると媒体(ボール)は遠心力でミル壁に押し付けられるようになり、ミルと共に回転するいわゆる供回り現象を示すからである。この結果と実験情報としての図4-10の粉砕速度定数 K_p と (N/N_c) の関係より、 K_p と E_w の関係を求めると図4-12¹³⁾となる。データは多少ばらつくが、両者は条件によらず一定の関係になっている。この関係は、他のミル操作条件を変えても原料が最初に使った水酸化アルミニウム(ギブサイト)であれば同一の傾きの直線近傍にデータが集積することが判明している。



(B) 線欠陥の例(刃状転移)



(C) 面欠陥の例

図 6-2 粉砕による固体に生じる格子欠陥モデル(B)(C)

2. 粉砕による固体結晶の無定形化と相転移⁶⁾

固体を粉砕して粒子を微細化すると粒子の表面状態は乱れ、ひずみ層が現れる。このひずみ層をバイルバイ(Beilby)層⁶⁾(1921年、Beilbyが発見)といい、その層厚は $0.1\ \mu\text{m}$ にも達することがある。そこでは無定形あるいは微細結晶状態が混在する。すなわち結晶が微細化されて $0.1\ \mu\text{m}$ 以下に粉砕されると、結晶性か無定形かの判定は難しくなる。もともと粉末結晶試料のX線回折は、図6-3⁷⁾に示すように、平均粒子径が $0.5\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度で結晶性の良い結晶子がすべての方向に均一に分布していることを前提とし、入射X線の波長を $\lambda[\text{nm}]$ 、面間隔を $d[\text{nm}]$ 、これに対するブラッグ角を $\theta[\text{度}]$ として、次式(Braggの条件)が成立する。