

ビーズミルを利用した粉碎・分散技術

関根 靖由*

1. はじめに

近年のナノテクノロジーの発展により利用される微粒子はサブミクロンからナノサイズに移り変わっている。それにつれ粒子を機械的に粉碎してナノ粒子を得るブレイクダウン法ではエネルギー効率の低下やコンタミネーションなどの問題から、直接的にナノ粒子を生成するビルドアップ法が用いられることが多くなってきている。しかし、生成されるナノ粒子は凝集体である場合が多いため、分散処理をする必要があり分散剤や表面修飾による分散方法¹⁾やビーズミルなどを用いて機械的に分散する方法が試みられている。

たとえば化粧品に使用される酸化チタンや酸化亜鉛は、40年以上前から使用されている紫外線遮蔽効果のある白色顔料である²⁾。これらの粒子は10～50 nmの球状や針状の形状を生成することが可能になったが、生成物は200 nm以上の凝集体になっている。そのため、攪拌機などでスラリー化しても分散が不十分なため紫外線遮蔽力も弱い。ビーズミルやメディアレス分散機などを使用して50 nm以下の1次粒子までに分散することによって紫外線遮蔽力も高くなることが分かっている。

このようにスラリーの粉碎・分散ではビーズミルやメディアレス分散機などが使用されているが機器選定や運転条件を誤ると目標とされる粒子を得ることができなく、得られたとしてもエネルギーを無駄に消費してしまう可能性がある。本稿ではビーズミルを利用した粉碎・分散技術を紹介する。

2. 媒体径の小径化（ボールミルからビーズミル）

ボールミルは大きなボール（主に5～30 mm）を使用して、重力を利用し粉碎する機械である。重力による位置エネルギーのみに頼るため、小径ボールでは粉碎力が不足する。アトライタ（図1）はボールを強制的に攪拌し、その回転により生じる遠心力を利用してボールの小径化（主に3～10 mm）が可能となった。これによりボールミルでは1週間もかかっていたものが数時間で処理できるようになり広く普及し、日本では三井三池製作所（現日本コークス工業）が1960年に技術導入し発売している。さらに小さい2 mm以下のボールを使用すると粉碎力が低下するため、これを補う分の高速化が必要となる。しかし、アトライタの解放された粉碎室構造では、高速化すると垂直上方へ力が逃げるために限界が生じる。その意味では、ボールミルと同様に重力に頼っている。

そこで現れたのが、サンドグライнда等の粉碎室を密閉構造にした粉碎機である。密閉構造がボールの充填率を高め、ボールの拘束力を強くし、また高速にすることで、その遠心力により小さいビーズでも十分な粉碎力が伝わり、1 mm以下の小径ビーズ

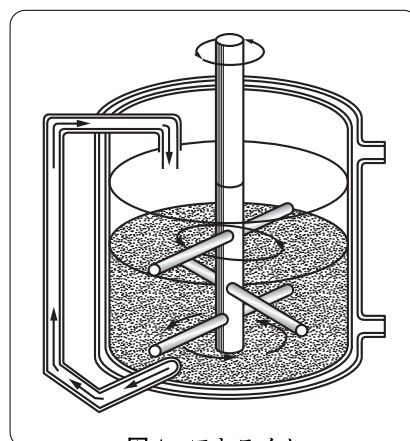


図1 アトライタ

*Yasuyoshi SEKINE, 日本コークス工業(株)
化工機事業部 栃木工場 粉体技術センター
開発グループ グループリーダー E-mail: yasekine@n-coke.com

が使用可能となった。

しかし、縦型であるサンドグライндаは、大型化すると下方部へボールの自重がかかった状態でのスタートになるため、たびたび起動不良を起こす不具合が生じるようになった。また、縦型はメンテナンス性も悪いため現在では、この両方が改善された横型ビーズミルが主流である³⁾。

ビーズミルは粉碎室内部に充填したビーズを高速回転するアジテータによって攪拌しビーズ間に生じる衝撃力と剪断力により粒子を粉碎、分散する粉碎機であり粒子の微粒化とともに開発が行われてきた。開発当初のビーズ径は数 mm であったが数年前には 0.3~0.8 mm の小径ビーズが一般的になり、現在では 0.03~0.1 mm のマイクロビーズを使用するビーズミルが誕生している。

ビーズ小径化のメリットは、同容量で個数はビーズ径比の 3 乗、表面積については径比で増えることである。たとえば、ビーズ径が 1/3 になれば個数は 27 倍、比表面積は 3 倍に増える。このことからビーズを小径化することは粉碎確率が増加することになり、高効率で粉碎・分散が可能になる。また、到達する粒径もビーズ径が支配的な因子となる。

さらにビーズを小さくすることによって再凝集や粒子表面へのダメージを避けられるケースがあり、小径ビーズを使うメリットは大きい。

3. 高品質な粉碎・分散とは

ビーズミルで高品質な粉碎・分散を行うには重要なポイントが 2 つある。1 つはビーズに均一なエネルギーを与えることである。図 2 に示すように理想的なビーズミルは個々のビーズの粉碎力を測定するこ

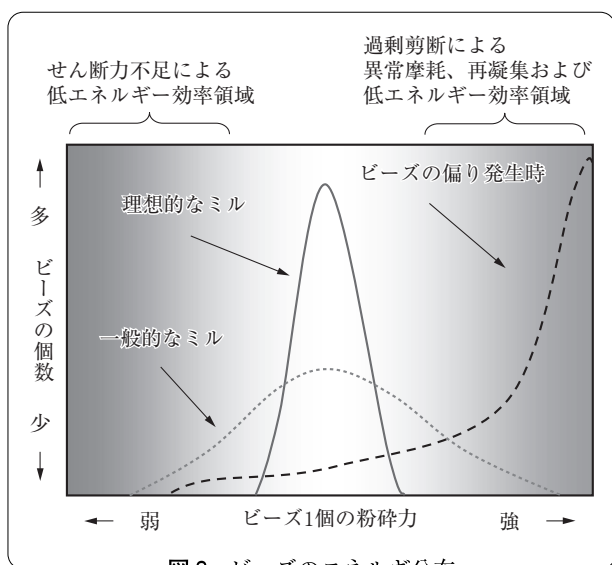


図 2 ビーズのエネルギー分布

とが可能であればエネルギー分布がシャープな山を描いているのが最適であると考えられる。このようにビーズに均一なエネルギーを与えるにはビーズの動きが重要であり、粉碎室の形状がポイントになってくる。

2 つ目に重要なことは、スラリとビーズの接触回数をできるだけ増やすことである。そのためには粉碎室内部でのショートパスをできるだけ減らす構造とすることと、循環システムの場合は運転流量をできるだけ多く流し 1 パス当たりの粉碎室内部での滞留時間を極力少なくしてパス回数を増やすことが重要になってくる。そうすることでスラリに与えるエネルギーを均一化することが可能になる。

近年、粉碎室の最適化は L/D (タンク長さ/タンク径) を小さくしてビーズの偏りをなくすことを行ってきた。しかしビーズが小径化されるに従い単純に L/D を短くするだけではビーズがスラリの排出側に偏ってしまい、粉碎室内でビーズにかかる力が不均一となってしまう。そのためビーズの小径化による効率向上が図れず、逆にエネルギー原単位が低下し、最悪の場合は粒子や分散剤にダメージを与える。その結果、再凝集やゲル化などの不具合を発生させ、目標粒子径まで分散させることが不可能になる。そのため、ビーズの偏りをなくすためにはビーズを攪拌するロータやスクリーンの配置も重要になってくる。

当社では高品質な粉碎・分散を行うため処理の条件によって 3 種類の異なった方式のビーズミルを使い分けているので紹介する。

4. 大量循環方式 SC ミル

1997 年、当時としては画期的な $L/D = 1/3$ を採用した SC ミルを開発した (図 3)。使用できるビー

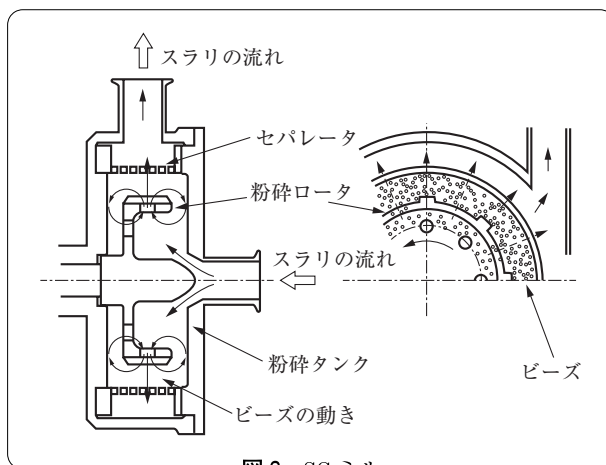


図 3 SC ミル

ズはギャップセパレータ方式を採用しているため、 $\phi 2.0 \sim 0.2 \text{ mm}$ である。SC ミルは L/D を極力小さくすることでビーズ層を薄くしてスラリの抵抗を減らし、かつビーズの遠心力方向とスラリの流れ方向を同一にすることによって小径ビーズの偏りを低減しショートパスを極力減らすことが可能になった。この2つの特色によって、小径ビーズの効果をフルに引き出すことが可能となる。しかも部品やビーズ量が少なくなるため、保守点検やコストの面でメリットが大きい。

4-1. L/D とエネルギー原単位の関係

重質炭酸カルシウムでSCミルの粉碎室の L/D を 0.3, 0.8, 1.2 に変えて粉碎テストを実施した。原料は一次粒子 $5 \mu\text{m}$ の日東粉化工業(株)製 NS#100 を使用し、平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ になるまで粉碎を行い、ミル動力値からエネルギー原単位を計算した。その結果、 $L/D = 0.8$ の時にエネルギー原単位は最低になり、 $L/D = 1.2$ になると逆に高くなる傾向を示した(図4)。以上の結果から粉碎室の L/D はエネルギー原単位に影響を及ぼし、エネルギー原単位を最適にするための L/D が存在することが分かった。その結果、 $L/D = 0.8$ のSCミルロングが2006年より販売されている。ただし、SCミルロングで行う

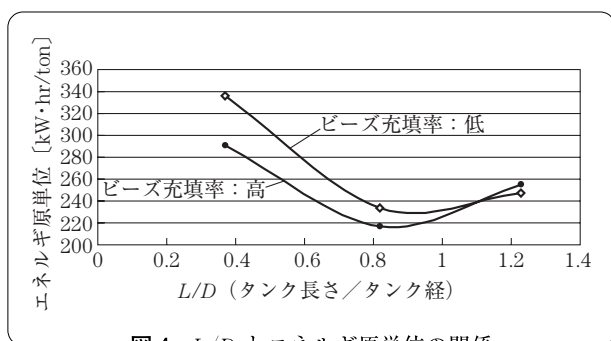


図4 L/D とエネルギー原単位の関係

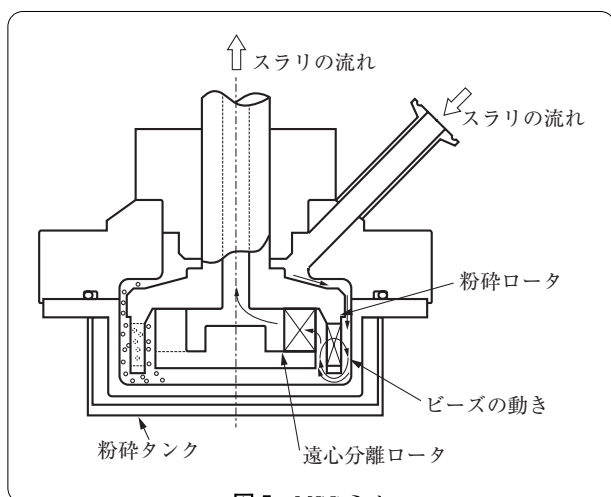


図5 MSC ミル

とエネルギー原単位が悪くなる場合もあり、処理物によってエネルギー原単位の良い粉碎室の L/D が存在する。そのため処理物によって粉碎室の L/D を選定することが重要である⁴⁾。

5. マイクロビーズ対応 MSC ミル

ナノ粒子の分散には 0.1 mm 以下のマイクロビーズが多く使用される。しかしビーズとスラリの分離にスクリーン方式やギャップ方式を採用した場合、使用できる最小ビーズ径は $0.1 \sim 0.2 \text{ mm}$ が限界と言われている。前述のSCミルはスクリーン方式のため、隙間を狭くするとスラリの目詰まりが頻繁に発生するため、使用できる最小ビーズ径は 0.2 mm である。

MSCミルはナノ粒子の粉碎・分散に適したマイクロビーズを使用するためSCミルの特長を生かしたまま、ビーズの分離方法に遠心分離を採用したビーズミルである。このMSCミルの構造を図5に示す。MSCミルは粉碎ロータの内側に遠心分離ロータを配置することによって、効率的にビーズを分離することが可能になっている(図4)。

スラリは粉碎タンクの上部からポンプで押し込まれ、ロータ外側のビーズと接触して粉碎、分散される。そして、図中の矢印のようにスラリとビーズは粉碎ロータの内側に到達するとビーズは粉碎ロータの循環通路を通して、外側へ引き戻され一つの循環系を作る。また、その中の一部のビーズは系外に出ようとするが遠心分離ロータで完全に分離されて、スラリのみ中空の回転シャフトを通して系外に排出されホールディングタンクに戻り、ふたたびポンプで粉碎室に送り込まれる。

MSCミルでは L/D (タンク長さ/タンク径) が小さく設計されている。この小さな L/D 比と特殊なロータ構造により、ビーズに均一かつ有効な粉

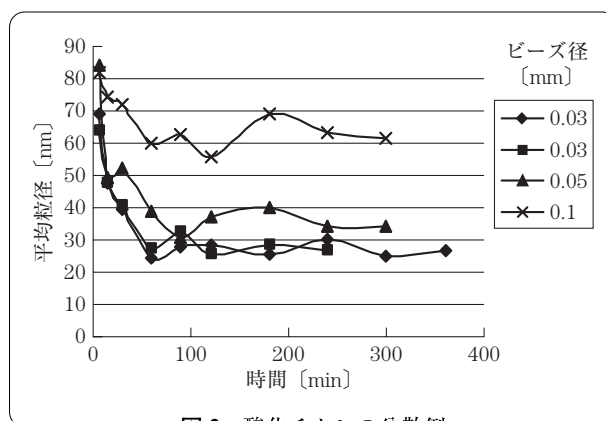


図6 酸化チタンの分散例

砕・分散力を与えることが可能になる。ナノレベルの分散処理にはこれらの構造が大きく影響してくる。

5-1. 酸化チタンの分散

ナノレベルの分散といえば酸化チタン処理が代表的である。そこで、酸化チタンの分散テストを実施した。使用した原料は一次粒子 15 nm のティカ「MT-150 W」である。原料は凝集しており、平均径で $2.3\mu\text{m}$ である。一次粒子 15 nm 近くまで分散が可能かテストを試みた。結果 0.03 mm ビーズで 24 nm が得られた。

その他の処理例では顔料の分散で、粘度が低く抑えられた例や、再凝集が抑えられた例、また、ジルコニアビーズや部材からのコンタミがほとんど検出されなかった（これにはビーズ径が小さいことも起因している）報告があり、MSC ミルはビーズが均一に動いていることでマイクロビーズ本来の性能を引き出せていると考えている⁵⁾。

6. マルチパス方式採用 MY ミル⁶⁾

L/D が小さいビーズミルは上記で述べた通りビーズの偏りが少ないが、ビーズ層が薄いため 1 パス間のスラリ滞留時間を多く取れない。そのため 1 パス連続処理には不向きである。そこで L/D を一般的なビーズミルの $L/D=3$ 前後にした新しい概念の粉碎・分散方式である連続 1 パス処理に最適なマルチパス方式を 2010 年に開発したので紹介する。

6-1. マルチパス方式とは

マルチパス方式は図 7 に示すとおり連続的に配置された複数の攪拌ロータが個別にビーズの循環流を発生させ、強力なビーズの循環流がぶつかりあう箇所でエアカーテンのような壁を作り、各ロータ間に完全混合状態を作る。スラリは粉碎タンク内に作られた複数の完全混合状態の粉碎ゾーンを通過しながら出口に向かうので限りなくピストンフローに近い

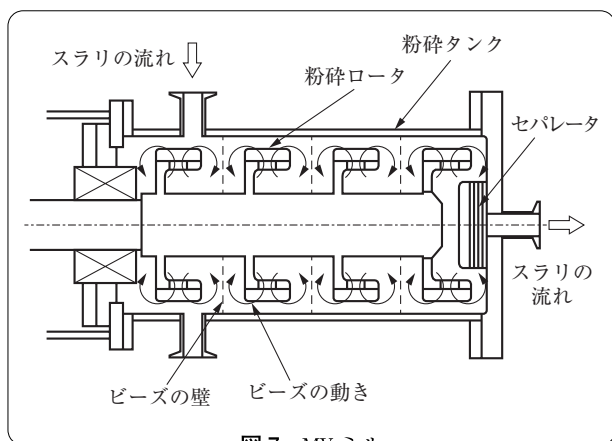


図 7 MY ミル

流れとなり、ショートパスを防止する。また、攪拌ロータが生み出す循環流は非常に強力なため、スラリの流れの影響が小さくなる。これによって排出口付近で起こりがちなビーズの偏りを抑制し、ビーズに均等なエネルギーを与えることが可能になる。この効果によって一般的な $L/D=3$ 前後のビーズミルに比べ、1 パス連続処理でシャープな粒度分布を得ることができる。また、強力な攪拌流のため、スクリーン部にビーズを寄せ付けづらく $\phi 0.1\text{ mm}$ ビーズや高粘度処理でも安定的に使用することが可能になる。

6-2. マルチパスの効果

マルチパス方式のビーズミルと一般的に使用されているピン形状のビーズミルをロータ周速と充填率を同じにして、1 パス処理で比較した結果を図 8 に示す。マルチパス方式のビーズミルの方が粒度分布はシャープになった。マルチパス方式のビーズミルはピンタイプのビーズミルに比べショートパスが少ないことが分かる。

このようにマルチパス方式のビーズミルを使用することによって、一般的なビーズミルよりもシャープな粒度分布が得られる。また、今まで数パスで行っていた処理が 1 パス連続処理で行える可能性もある。このことから製品の高品質化、生産効率の向上やシステムの簡素化が可能になる。

6-3. 大流量運転が可能

一般的に使用されるディスクタイプのビーズミルとマルチパス方式のビーズミルをロータ周速とビーズ充填率を同じにして運転した結果を図 9 に示す。ディスクタイプのビーズミルはスラリの流量が多くなるにつれ運転電力が上がるがマルチパス方式のビーズミルは、運転電力の変化がない。これはディス

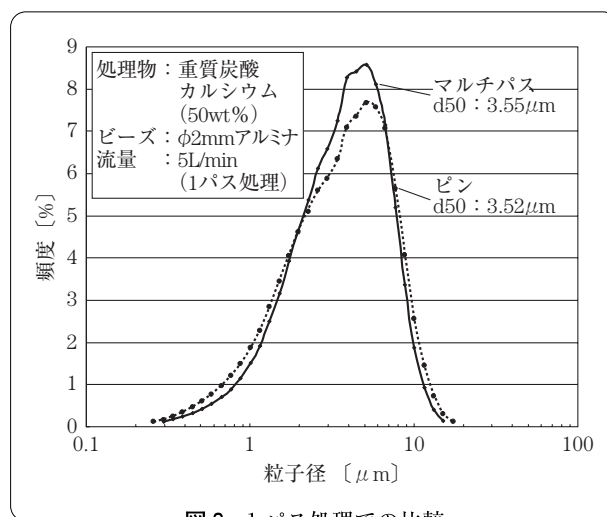


図 8 1 パス処理での比較

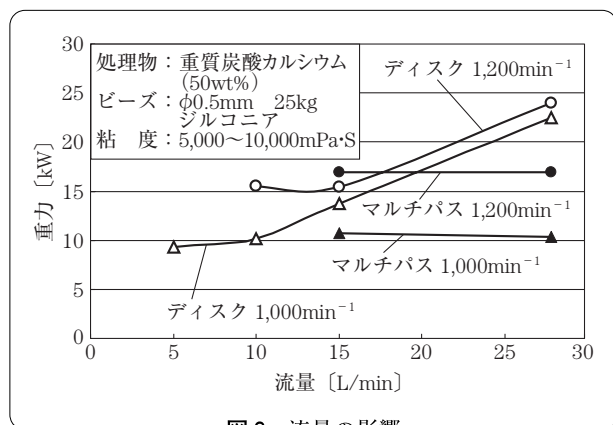


図9 流量の影響

表1 日本コークス工業(株)のビーズミルの特長

項 目	SC ミル	MSC ミル	MY ミル
使用ビーズ [mm]	0.2~2.0	0.015~0.2	0.1~3.0
ビーズ分離方式	ギャップセパレータ	遠心分離	ギャップセパレータ
ビーズ分離機構位置	ロータ外周	ロータ内側	内側
L/D	0.3~0.8	0.3前後	2~3
適用	大量循環処理	マイクロビーズ処理	1パス処理

クタイプのビーズミルはビーズの循環流が作られないため流量の影響を受けやすく、ビーズが排出側に偏っているためと考えられる。このことからマルチパス方式のビーズミルは今まで小径ビーズで偏りが発生してしまうようなスラリーや流量でも運転が可能になり、生産性やエネルギー原単位の改善が可能になる。また、 $\phi 0.1$ mm ビーズを使用した二酸化チタンの循環運転による分散テストでも $L/D=0.3$ の遠心分離タイプの MSC ミルと同じ粒径までほぼ同じ滞留時間で分散が可能であった。このことからマルチパス方式のビーズミルはビーズの偏りが発生しづらくビーズにかかる力が均一であることが分かる。マルチパス方式のビーズミルは1パス連続処理だけでなく、小径ビーズを使用した処理や高粘度処理物の粉碎・分散処理も行うことが可能である。

7. ま と め

本稿では、ビーズミルの歴史から当社のビーズミルの特長を紹介した(表1)。現在、1980年台に導入されたビーズミルが現役で稼働していることも多い。しかし老朽化に伴い更新の時期にきており、今までと同じ機種を選ぶことは簡単だが未来に必要とされる粒子設計にも適しているか、エネルギー効率の改善は可能か検討することは重要である。

新しく導入したビーズミルが粒子設計に合わないとしてエネルギーを無駄に使用してしまうだけでなく、最悪の場合は目的とする粒子に粉碎・分散することができなくなるため、機種選定は非常に重要になる。

また、今回紹介できなかったが当社ではマイクロビーズの選別・洗浄機やインライン粒度測定器⁷⁾の開発を進めており、総合的に粉碎・分散技術の向上に務めている。

今回紹介したビーズミルが今後の化粧品や医薬品分野での発展に役立てることができれば幸いである。

〈参考文献〉

- 1) 神谷秀博, 飯島志行: ナノ粒子の液中凝集・分散挙動の制御, 粉体工学会誌, **46**, 605-614 (2009)
- 2) 植月献二: ナノマテリアルの安全性, 外国の立法, 3-43 (2010)
- 3) 郡司進, 石川修: 最新の媒体攪拌ミル, 粉体と工業, **37**, 69-76 (2005).
- 4) 関根靖由: 最新の分散技術, 工業材料, **57**, 38-42 (2009)
- 5) 郡司進: マイクロビーズミル MSC の特徴と応用, プラスチックスエージ, **53**, 64-68 (2007).
- 6) 関根靖由: ビーズミルを利用した高効率な粉碎・分散処理, 粉体工学会誌, **48**, 422-426 (2011)
- 7) 椎名啓: インライン測定システムを用いた粉碎分散処理の制御ならびに解析技術, 粉体と工業, **40**, 67-75 (2008)