

第7節 ビーズミルの運転条件とその最適化

日本コークス工業（株） 関根 靖由

はじめに

持続可能な社会を実現するため、2015年9月の国連サミットでSDGsが採択され、世界が共通目標に向かっている。その一環として日本ではIoT、ロボット、人工知能（AI）、ビッグデータといった先端技術を産業や社会生活に取り入れ、持続可能な経済発展と社会的課題を両立するために、Society 5.0の実現を目指している。例えば、次世代太陽電池の開発、電子機器の小型化、二次電池の高性能化などが行われており、それら開発するためナノ粒子分散などの粒子設計技術が用いられている。

微粒子を得るには機械的に粉砕してナノ粒子を得るブレイクダウン法や、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ている。ブレイクダウン法では、数十～数ナノの粒子まで粉砕することが厳しいため、ナノ粒子の生成にはビルドアップ法が多く利用されている。しかし、それで生成されるナノ粒子は凝集体である場合が多く、分散処理が必要であり、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た機械的な分散方法が多く試みられている。この場合、適切な機器や運転条件を選定しないと、目標とする粒子を得ることが難しく、目標の粒子を得られたとしても、エネルギーを無駄に消費したり、処理時間が非常に長くなったりしてしまう。

本節ではビーズミルを利用した粉砕・分散における運転条件の最適化について紹介する。

1. ボールミルからビーズミルへ

ビーズを利用した粉砕機の歴史について、簡単に説明する。

ボールミルは大きなボール（主に5～30mm）を使用して、重力を利用して粉砕する機械である。重力による位置エネルギーのみに頼るため、小径ボールでは粉砕力が不足する。それに対し、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いる点でボールの小径化（主に3～10mm）が可能となった。これによりボールミルで1週間処理したものがアトライタでは数時間で処理できるようになった。アトライタは三井三池製作所（現日本コークス工業）が1960年にアメリカのユニオンプロセス社より技術導入し発売している。更に小さい2mm以下のビーズを使用すると粉砕力が低下するため、これを補う分の高速化が必要となる。しかし、アトライタの開放された粉砕室構造では、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。

そこで現れたのがサンドグラインダ等の粉砕室を密閉構造にした粉砕機である。密閉構造によりボールの充填率を高め、ボールの拘束力を強くすることでアジテータを高速回転させても遠心力を有効に使えることから小さなビーズでも十分に粉砕力が伝わり、1mm以下の小径ビーズが使用可能となった。

しかし、縦型であるサンドグラインダは、大型化すると下方部へビーズの自重がかかり、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²⁾。

ビーズミルは、粉砕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せん断力により粒子を粉砕、分散する粉砕機である。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0.3～0.8mmの小径ビーズが一般的になり、現在では0.03～0.1mmのマ

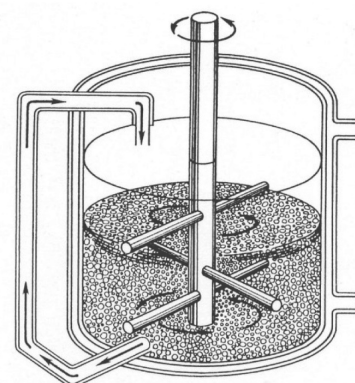


図1 アトライタ

マイクロビーズを使用するビーズミルが誕生している。

当社では大量循環方式を採用した 0.2～1.5mm の小径ビーズを使えるスクリーンタイプの SC ミル, 0.015～0.8mm のマイクロビーズが使えるスクリーンレスタイプの MSC ミル, 30,000mPa・S の高粘度スラリーでも運転可能な 1 パス方式の MY ミルの 3 種類のビーズミルをラインナップしており, 処理内容に応じて選定している。

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。例えば, 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である。

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。

2. 粉碎・分散に最適な構造

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状態が最適であると考えられる。このよう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。

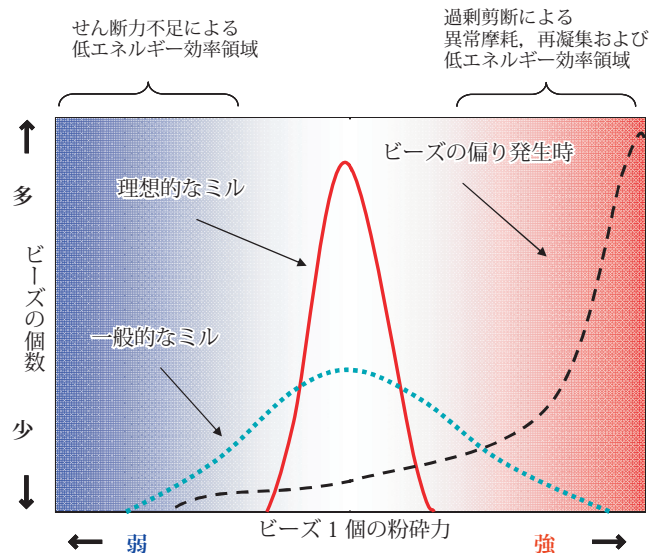


図2 ビーズのエネルギー分布

次に重要なのは, スラリー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。さらに循環システムの場合は運転流量をできるだけ多く流し, 粉碎室内部での滞留時間を極力少なくして循環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ーに与えるエネルギーを均一化することが可能となる。

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無くす傾向があった。しかしビーズの小径化に従い, 単純に L/D を短くするだけではビーズがスラリーの排出側に偏ってしまい, 粉碎室内部でビーズにかかる力が不均一となってしまふ。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, ビーズの偏りを無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る。

粉碎機の構造から粉碎・分散の最適化を述べたが, 最適な構造を利用しても, ビーズ径, ビーズ充填率, ロータ(アーム)の周速, 粉碎室の材質などの選定を誤ると処理が上手くいかない。運転条件の最適化については, 4 項以

降で紹介する。

3. ビーズミルの種類³⁾

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簡単に紹介する。詳しくは当社、WEB サイトでご確認頂けたらと思う。(https://www.nc-kakouki.co.jp/)

3.1 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)。使用できるビーズはギャップセパレータ方式を採用しているため、2.0~0.2mm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ーの抵抗を減らし、かつビーズの遠心力方向とスラリーの流れ方向を同一にすることで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。

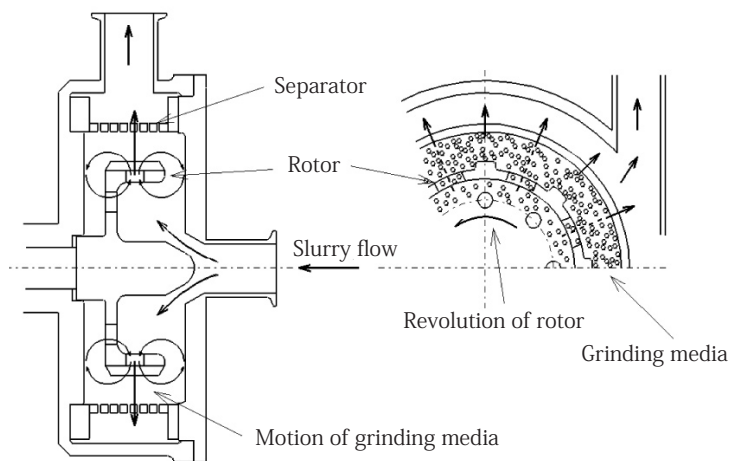


図3 SCミル

3.2 マイクロビーズ対応 MSC ミル

ナノ粒子の分散には0.1mm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ー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0.1~0.2mm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ー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0.2mm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。

MSCミルの構造を図4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。スラリー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ーと

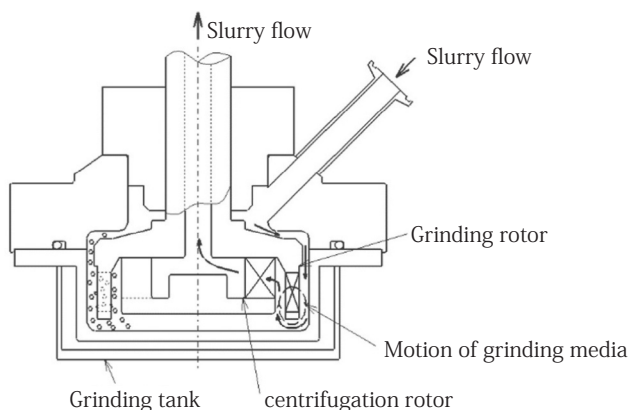


図4 MSCミル

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、スラリー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、再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碎・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、これらの構造がマイクロビーズの均一な動きに大きく影響してくる。

3.3 高粘度 1 パス処理 MY ミル

L/D が小さいビーズミルは上記で述べたとおりビーズの偏りが少ないが、ビーズ層が薄いため 1 パスのスラリーの滞留時間を多く取れない。そのため 1 パスの連続処理には不向きである。当社では L/D を大きくしても流量や粘度の影響を受けづらいマルチパス方式を開発し、高粘度スラリーの粉碎・分散を可能にした。

マルチパス方式は図 5 に示すとおり連続的に配置された複数の特殊形状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きつめに壁を形成するようになり、その区切られた中で完全混合状態を作る。スラリーは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、スラリー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。又、強力な攪拌流のため、スクリーン部にビーズを寄せ付けず、小径ビーズを使った高粘度処理でもビーズの偏りが無く安定的に使用することが可能になった。

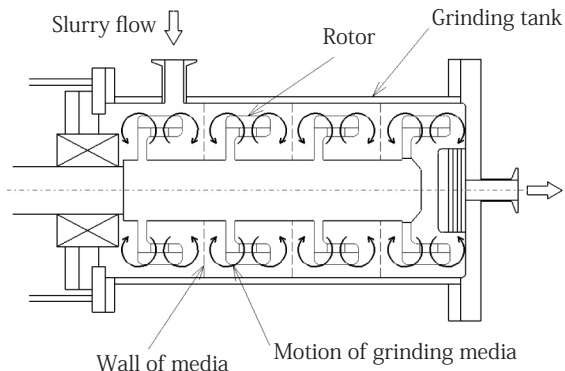


図 5 MY ミル

4. 運転条件の最適化

一般的にはビーズミルはビーズ高充填、低周速で運転することが省エネルギーにつながるが、低周速で運転すると処理時間が大幅に増えるため、処理量とエネルギー効率が最適な運転条件を見つけることが必要になる。運転条件の選定方法について述べる。

4.1 ビーズ径の最適化

ビーズ径を小さくすることで、同体積あたりのビーズ個数や比表面積が大きくなり、材料に接触する確率が上がる。ビーズ径の選定は、目標とする砕料の粒子径と原料粒子径、濃度、粘度によって決定されるが、ビーズの偏りや供回りが無いと考えられるのであれば、一般に、ビーズ径は最大原料粒子径の 10 倍程度、もしくはビーズ径の 1/1000 程度が目標粒子径となるように選定する。

4.2 ビーズ充填率と回転速度の最適化

ビーズの充填率と粉碎ロータ（アーム）の周速を最適化することで、ビーズミルのパフォーマンスを最良にすることができる。ビーズミルの形状や方式によって最適値は異なるが、少ないテスト回数で分散処理の最適値を模索する一例を図6を使って紹介する。

まず、ビーズ低充填、低周速の低エネルギーで実験（①の状態）する。大抵の場合は目標の粒子径まで分散が可能だが、運転時間が大幅にかかる。そのため、次の実験はビーズ低充填のまま、高周速にする（②の状態）。このときに再凝集やゲル化が発生するのであれば、高周速により、材料に対して過剰なエネルギーを与えてしまっている。そのため低周速でビーズ充填率を上げて最適値を模索する（③の状態）。再凝集やゲル化が発生しないのであれば、高周速のまま、ビーズ充填率を増やして最適値を模索する（④の状態）。この方法で3条件ほど実験することで、処理物がビーズ充填率と周速のどちらに多く影響を受けるかが分かる。また、ゼータ電位をリアルタイムに測定することによって、状況を確認しながら①と②又は③と④（高周速と低周速）を組み合わせる方法もある⁴⁾。

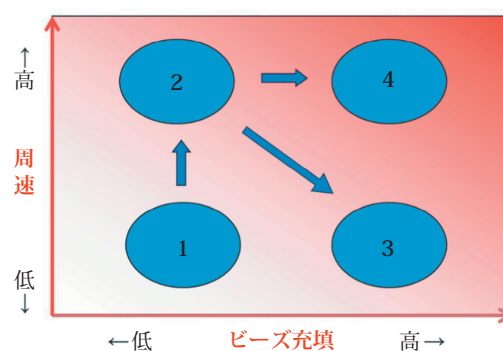


図6 最適運転の調査方法

4.3 スラリー循環回数の最適化

ビーズミルの運転はパス方式、多重パス方式、循環方式⁵⁾がある。特に循環方式は粒子径のコントロールが時間管理で行えることから自動化も容易、熱交換器を使って冷却が可能のため低温処理が可能、処理の状況を見ながら分散剤や消泡剤を容易に加えられることからメリットが多い。しかし、循環回数が少ないと未粉碎物がホールディングタンク内に残るため、1990年代前半まではあまり利用されていなかった。しかし1990年後半より、流量を多く流せるビーズミルが開発され循環方式が多く使われるようになった。未粉碎物はホールディングタンク内が完全混合状態で循環回数が10回以上であれば、残る可能性は0.01%以下と計算ができ、実際にパス方式と循環方式を比較しても図7のように10回以上で同じ粒子径を示す。そのため、循環回数は10回以上を目安に考える。また、パス式と比べ循環方式の循環回数が多くなれば、同じ平均粒子径でも循環方式のほうが粒度分布はシャープになる可能性もある。

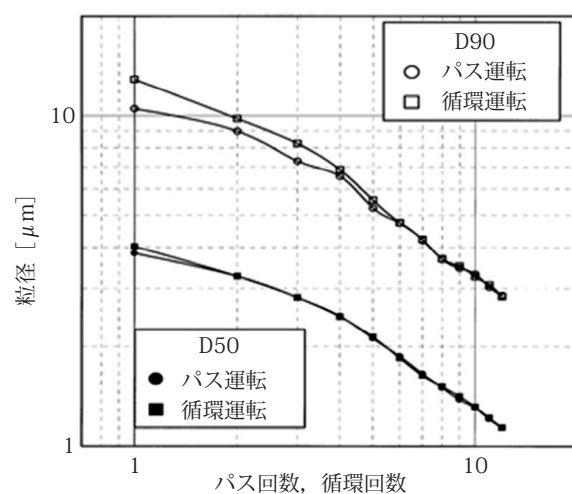


図7 パス方式と循環方式の比較

5. 運転条件の影響

運転条件が粒子径やエネルギー効率へおよぼす影響に関して調査結果を次に示す。

5.1 ビーズ径の影響 (SC ミルロング)

ビーズ径を小さくすることで、同体積あたりのビーズ個数や比表面積が大きくなることから、材料に接触する確率が上がる。そのためビーズを小径化することは、エネルギー効率を良くするために有効である。本節で定義したエネルギー原単位は下記の通りである。

$$\text{エネルギー原単位} = \frac{\text{粉碎・分散するのに要した積算電力 (kW・h)}}{\text{粉碎・分散した粉末質量 (kg)}}$$

L/D = 0.8 の SC ミルロングでビーズ径を変え、ビーズ径とエネルギー原単位の関係を調査した。ビーズ径 0.3, 0.5, 0.8mm の 3 種類のジルコニアビーズを利用して、無機物を目標粒子径まで粉碎したところ、表 1 のように生産能力はビーズ径が小さいほうが高くなり、エネルギー原単位もビーズ径が小さいほうが良い結果となった。また、このとき目標粒子径までのビーズの摩耗量を時間当たりで比較すると、ビーズ径が大きくなるにつれ、摩耗は多くなった。このことから、ビーズ径は処理時間の短縮化だけでなく、エネルギー原単位やビーズの摩耗にも大きく影響することが分かった。今回のスラリーではビーズ径が小さいほうが良い結果となったが、スラリーの濃度や粘度によっては、ビーズの偏りやビーズ 1 個あたりのエネルギーが足りなく、目標とする粒子径が得られず、エネルギーを無駄にすることもあるため注意が必要である。

表 1 ビーズ径の比較

		φ 0.3	φ 0.5	φ 0.8
処理能力	kg/h	58.5	44.4	32.4
エネルギー原単位	kW・h/kg	0.16	0.22	0.34
ビーズの摩耗率	%	0.60	0.82	1.5

5.2 ビーズ径の影響 (MSC ミル)

ナノレベルの分散といえば二酸化チタン処理が代表的である。そこで、二酸化チタンの分散テストを実施した(図 8)。使用した原料は一次粒子 15nm のテイカ MT-150W である。原料は凝集しており、平均径で 2.3 μm である。一次粒子径である 15nm 近くまで分散が可能かテストを試みた。結果 0.03mm ビーズで一次粒子径に近い 24nm が得られたが、0.05mm では 34nm、0.1mm は 60nm 程度までしか分散が出来なかった。二酸化チタンのようなナノ粒子の分散には、少ないエネルギーで分散することが可能なため、小径ビーズが有効であり、過剰なエネルギーを与えると粒子表面が活性化されてしまい、再凝集を引き起こしてしまう。

その他、顔料の分散処理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 ミルはビーズを均一に動かすことでマイクロビーズ本来の性能を引き出していると考えている⁶⁾。

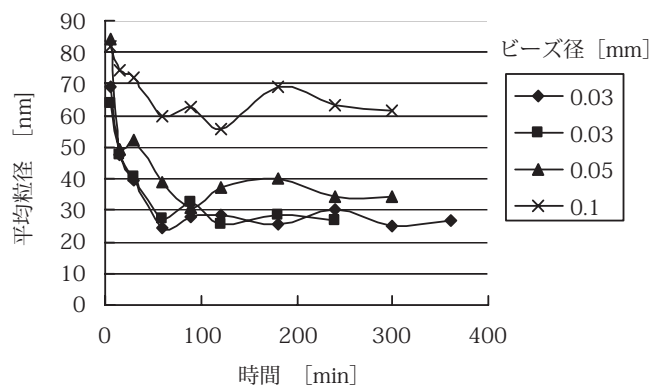


図 8 二酸化チタンの分散例

5.3 L/D, 周速, ビーズ充填率の影響 (SC ミルシリーズ)

粉碎室形状やビーズ径が、エネルギー効率や分散性にあたる影響に関して調査結果を次に示す⁷⁾。

粉碎室の L/D を 0.3 (SC ミル), 0.8 (SC ミルロング), 1.2 (製品化未定) とし、ビーズ充填率 (標準, 最大) と回転速度 (低速, 高速) を変更して粉碎テストを実施した。原料には重質炭酸カルシウム (1 次粒子 5 μm , 日東粉化工業 (株) 製 NS#100) を使用し、平均粒子径が 0.5 μm 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小になり、L/D = 1.2 になると高くなる傾向を示した (図 9)。さらに、回転速度は低周速で行うことでエネルギー原単位が小さくなり良くなる。しかし、L/D = 1.2 のときにはビーズの偏りが若干発生していると思われ、条件を変えても他の L/D に比べ、エネルギー原単位はあまり差が出ない。しかも、低周速は高周速と比べるとエネルギー原単位は若干増えて悪くなる。これは L/D が長いとビーズの偏りが発生しやすく、低周速にすることで、さらにビーズが偏りやすくなっていることが推測される。

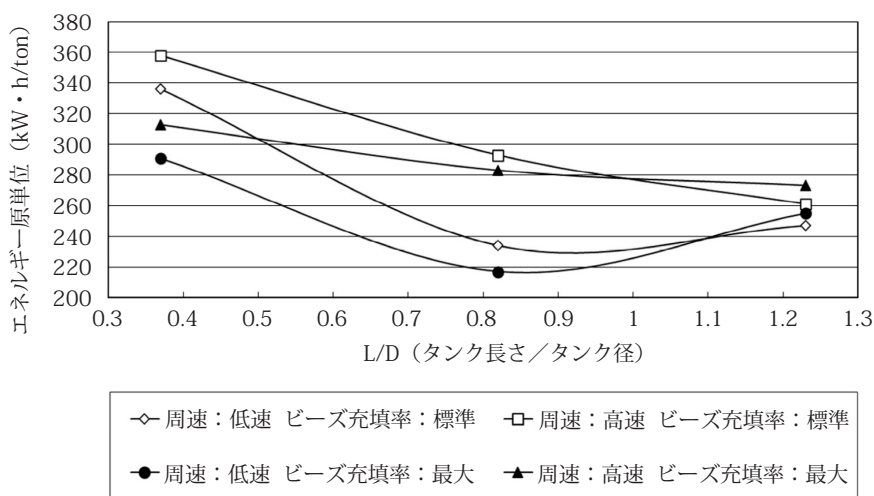


図 9 L/D, 周速, ビーズ充填率の影響

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およぼし、エネルギー原単位を最適にするためには L/D に合わせた運転条件が存在する。

5.4 流量の影響 (MY ミル)

タンク形状と容量が等しいディスクタイプのビーズミルとマルチパス方式の MY ミルを周速とビーズ充填率を合わせて運転した調査結果を図 10 に示す。ディスクタイプのビーズミルはスラリーの流量が多くなるにつれ動力が上昇する。これはディスクタイプのビーズミルはスラリー流量の影響を受けやすく、ビーズが排出側に偏ったことによる動力上昇と思われる。この状態で運転を続けると異常摩耗や異常発熱が発生しやすくなるため、動力が安定した条件 (ビーズ径や充填率など) を選択する必要がある。しかし、流量が少ないとタンク内の発熱でスラリーが上限温度を超えたり、循環回数が少ないなどの影響で粒度分布がブロードとなったりするため注意が必要である。マルチパス方式である MY ミルは動力の変化がなく、ディスクタイプに比べ流量を多く流すことが可能である。この結果からマルチパス方式が、大流量下においてもビーズを均一化させることに有効に働いていることが分かる。

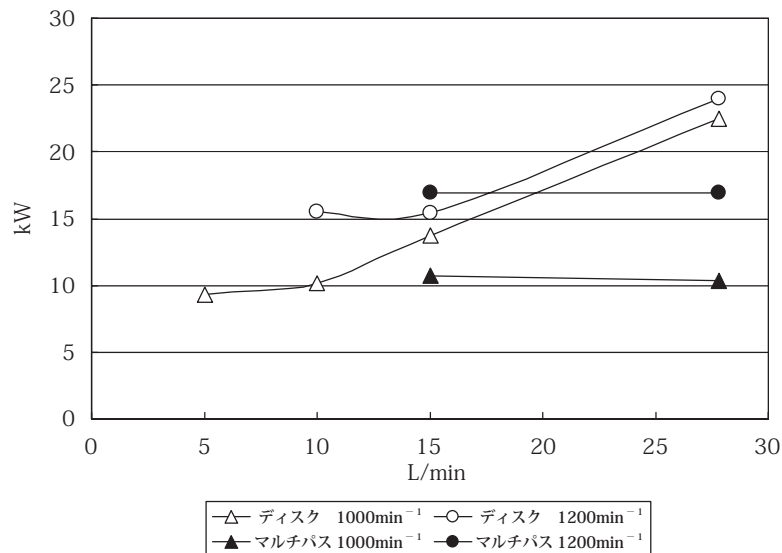


図 10 流量の影響

5.5 粉碎室材質の影響 (SC ミル)

粉碎室材質の選定で重要な要素は、コンタミ抑制、耐摩耗、価格等が考えられるが、粉碎室の材質によって処理量やエネルギー原単位に影響を及ぼすことはあまり議論されていない。SC ミルで有機顔料を粉碎し、粉碎室材質とエネルギー原単位の関係进行调查した結果を紹介する。粉碎室材質をSKD-11, ジルコニア, ウレタン (一部ジルコニア) と変えて目標粒子径まで運転を行ったところ, 図 11 のようにエネルギー原単位に違いが現れた。またこの時の処理時間を比較すると, ウレタンに比べSKD-11 の場合は約 1.7 倍, ジルコニアは 1.4 倍の時間を要した。

このことから粉碎室の材質は, エネルギー原単位や処理時間に影響をおよぼすことがわかった。今回のスラリーに関しては, 材質をウレタンとした条件が良い結果となったが, 処理されるスラリーの種類によって傾向が変わるため, 都度確認が必要である。このため機器選定の際はコンタミや摩耗性を考慮し, 実際に使用する粉碎室材質を用いて能力やエネルギー原単位を確認することが生産設備を検討する上で重要になる。

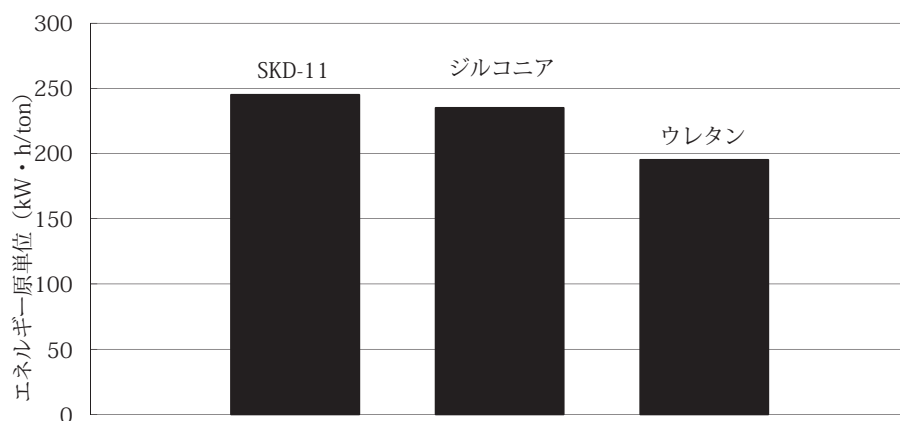


図 11 粉碎室材質の影響

おわりに

ビーズミルの運転条件を最適化することで, 低エネルギーでコンタミの少ない粉碎・分散が可能になる。持続可能な社会を実現するためには, 低エネルギーで高品質な素材を作り上げる必要があり, 粉体の特性を上げる方法とし

て微粒化が重要であることから、ビーズミルはビーズの小径化を中心に開発されてきた。しかし、ビーズが小さくなるにつれ機種選定を含めた運転条件の最適化は難しくなっている。運転条件を誤ると消費される電力を無駄に使い、コンタミの増加、能力の低下などが発生し、最悪の場合は目標の粒子径や特性を得ることが出来なくなる。そのためビーズミルを運転する場合には、粉碎、分散の処理粒子径だけでなく、いかに最適条件を効率的に見つけだすことができるかが重要である。本報にて紹介した最適条件の選定方法や実験例を参考にして、ビーズミルの処理条件を選定していただけたらと思う。

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) 郡司進, 石川修: 最新の媒体攪拌ミル, 粉体と工業, 37, 69-76 (2005)
- 3) 関根靖由: ビーズミルを利用した粉碎・分散技術, 化学装置, 7, 58-62 (2012)
- 4) 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)
- 5) 新丸和也他: 湿式分散機の進歩と最近のプロセス設計, 色材, 72, P161-169 (1999)
- 6) 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)
- 7) 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)