

◆特集 ナノテクノロジーが化学技術を支援する

ビーズミルによる微粉碎・分散技術

石井 利博*

1. はじめに

マイクロからナノメートルサイズの微粒子の生成方法は、砕料（粉碎する原料）に機械的（物理的）エネルギーを加えて微細化するブレイクダウンと原子、イオンあるいは分子を化学反応により、その組み立て、成長を制御することにより微粒子とするビルドアップとに大別できる。それぞれの方法で得られる粒子径は、ブレイクダウンではミクロンから数十ナノメートルであり、ビルドアップではサブミクロン以下となる。

現在、工業的に最も利用されている方法はブレイクダウンに属する粉碎法である。プロセス、処理量を考えるとサブミクロン領域の微粒子の生成には粉碎法が有利である。

粉碎で取り扱う砕料または砕製物（粉碎された原料）の大きさは、数十センチメートルから数マイクロメートル以下まであり、砕製物の大きさが数センチメートル以上の場合には粗砕、数ミリメートル程度の場合には中砕、数マイクロメートルの場合には微粉碎、数マイクロメートル以下の場合には超微粉碎といわれている。

一方、ナノ粒子を生成するためにはビルドアップが有利である。しかし、ビルドアップで生成されたナノ粒子は凝集体を形成しやすいため、ナノ粒子として用いるためには1次粒子径近くまで解砕し、均一化した状態を維持する分散が必要になる。ここで、解砕とは、固体凝集粒子に機械的エネルギーを投入して固体の新生表面の生成をほとんど伴わずに凝集粒子の大きさを減少させる操作である¹⁾。

生成された凝集体の強度は、製造プロセス、粒子

径、粒子材質や溶媒種、保存状態などによりさまざまである²⁾。凝集の形態には、硬い凝集体としての凝結粒子 (aggregate)、軟らかい集合粒子 (agglomerate)、ゆるい結合の軟集合粒子 (flocclulate) がある³⁾。

凝結粒子は1次粒子の面と面が強固に付着している場合である。また、集合粒子は粒子の角や稜で付着している場合である。さらに、軟集合粒子は軟らかい凝集体である。これらの凝集状態を解きほぐすのに必要なエネルギーは凝結粒子が大きく分散が難しい⁴⁾。

顔料などの分散工程では、顔料表面のぬれ、微細化、分散性の安定化の要因を満足させる必要がある。この分散工程には分散機が使用され、顔料表面のぬれの促進や凝集体を解砕し微細化を行う。

粉碎に用いる粉碎機は、粉碎媒体を通じてエネルギーを砕料に伝達して破砕、粉碎を行う装置である。粉碎はきわめて広範囲の対象、機能、機構を含むので粉碎機も多種多様である。

粉碎の力の作用機構としては、圧縮、せん断、切断、衝撃、摩擦などが用いられ、その種類によって装置の構造は異なる。実際に粉碎機を使用する場合は、砕料の特性や粒子径、目標とする砕製物粒子径などを考慮し、砕料に適した機構や構造の粉碎機を選定する必要がある。また、材料の改質、複合化、メカニカルアロイングなどの研究に見られるように粉碎操作の新しい利用も行われるようになり、それぞれの目的にあった粉碎機が開発されている⁵⁾。

微粉碎が可能な粉碎機には、ジェットミルやボールミル、ビーズミルなどがある。例えば、ジェットミルは、砕料どうしの衝突などで粉碎するため、粉碎媒体にビーズを使用するビーズミルと比較し粉碎力が弱く、さらには、エネルギーコストが大きくなる場合があり、粉碎効率やエネルギーコストなどを考慮するとビーズミルにメリットがある。このため、ブレイクダウンによる微粒子の生成には、ビーズミルが有効であると考えられる。

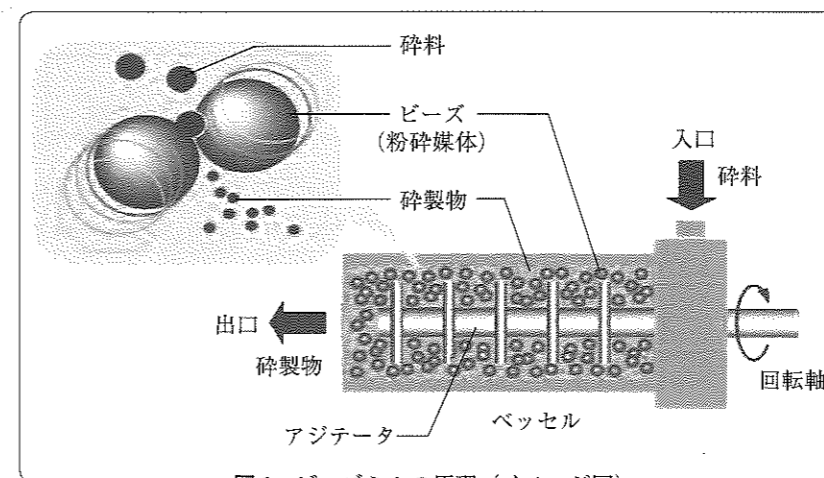
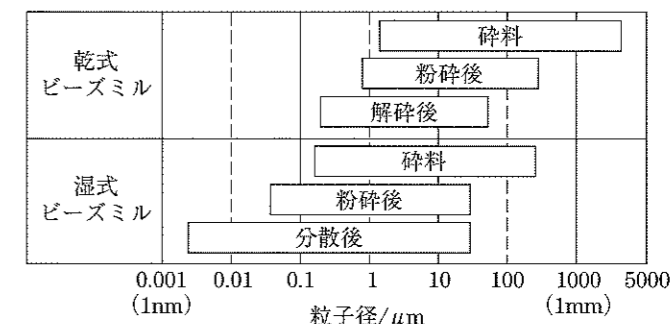


図1 ビーズミルの原理 (イメージ図)

表1 乾式ビーズミルと湿式ビーズミルの特徴の比較

	乾式ビーズミル	湿式ビーズミル
ビーズ径	1.5~8.0mm	0.03~2.0mm
軸シール	容易 (オイルシール)	困難 (メカニカルシール)
部材摩耗	小 (1/10)	大
粒子の凝集	強い	弱い
粒子の複合化	良	可
メカノケミカル	大	極小

表2 乾式ビーズミルと湿式ビーズミルの粒子径の比較



分散工程に用いられる分散機にも、さまざまな種類、特徴があるため、目的に合った装置を選定し、最適な条件で処理することが重要である。分散機には、高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザー、ロールミル、ボールミル、ビーズミルなどがあり、その利用には製品の要求品質や粘度、生産量などを考慮し選定する必要がある。最近のビーズミルは、低粘度から高粘度、高濃度の処理が可能となり、適用範囲が拡大している。

以上のことから、粉碎・分散工程にビーズミルを用いることで、微粒子を効率よく生成することが可能になる。ビーズミルは、鉱石、セラミックス原料、ガラス原料、セメント原料、製紙用粘土、穀類、薬品、塗料などの多くの物質が対象である。

ここでは、粉碎と分散を行う装置であるビーズミルの特徴や粉碎・分散技術について説明する。

2. ビーズミルの特徴

2-1 ビーズミルの原理

ビーズミルの粉碎・分散原理は、粉碎媒体であるビーズが充填されたベッセルと呼ばれる円筒容器内で攪拌部材であるアジテータを回転させ、ビーズを攪拌し、その衝突力やせん断力などの複合作用により、ベッセル内の砕料を粉碎・分散する装置である。砕料を粉碎することで得られた砕製物は、ベッセルの出口でセパレータによりビーズと分離され吐出される。ビーズミルの原理 (イメージ図) を図1に示す。

この粉碎操作を気体中で行う場合を乾式粉碎、液体中で行う場合を湿式粉碎という。乾式ビーズミルでは砕料をフィーダでベッセルに定量供給し、湿式ビーズミルでは砕料と溶媒とを混合したスラリーをポンプにより連続的にベッセルに送液する。

2-2 乾式ビーズミルと湿式ビーズミルとの比較

乾式ビーズミルと湿式ビーズミルの特徴の比較を表1に、乾式ビーズミルと湿式ビーズミルとの粒子径の比較を表2に示す。乾式ビーズミルと湿式ビーズミルでは、使用するビーズ径が異なる。乾式ビーズミルでは比較的大きな径のビーズを使用し、強力に攪拌するため、粗大粒子を容易に粉碎することができる。一方、湿式ビーズミルでは微小ビーズを使用し、高速で攪拌するため、せん断力と摩擦力が主体になるので、微粉を作りやすくなる。おのおのの特徴を活かし、乾式ビーズミルと湿式ビーズミルを使い分けることで高効率な粉碎処理が可能になる。

一般に、粉碎の初期では乾式粉碎の方が粉碎速度は速いが、比較的短時間で粉碎速度は遅くなることが多い。これは、粉碎媒体であるビーズへの微粉のコーティングや砕製物の再凝集が起因していると考えられる。これに対して湿式粉碎では、粉碎媒体の運動エネルギーが一部流体に吸収されるため、砕料の粗粒域では粉碎効率は低下するが、微粉域では溶媒による分散効果や固-液界面における固体界面エネルギーの低下が砕料の強度の低下をもたらすなどにより⁶⁾、砕製物の到達粒子径はサブミクロンから数十ナノメートルになる。しかし、ビーズなどの摩耗による砕製物へのコンタミネーションは、乾式の

*Toshihiro ISHII: アシザワ・ファインテック(株)微粒子研究所
〒275-8572 千葉県習志野市西浜1-4-2
TEL: 047-453-8113 FAX: 047-453-8377
E-mail: ishii@ashizawa.com

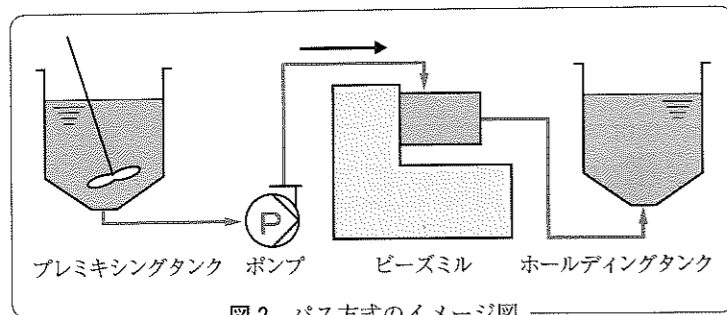


図2 パス方式のイメージ図

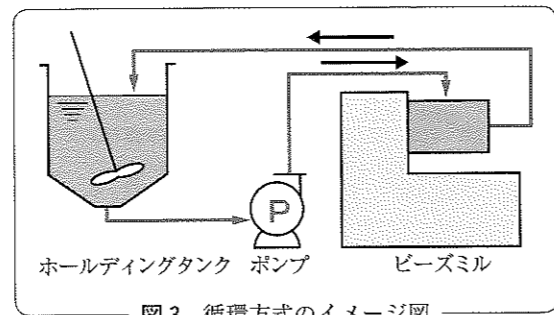


図3 循環方式のイメージ図

方が少ない。粉碎工程の設計において、乾式粉碎または湿式粉碎を選択する必要があるが、これは、粉碎工程の効率面の比較よりも前後工程により制限を受けることが多い。

3. 湿式ビーズミル

3-1. 運転方法

湿式ビーズミルの運転方法には、バッチ方式、パス方式、循環方式があり、砕料の性質や目的とする粒子径、前後工程の設備によって、運転方法を選択する。

バッチ方式はビーズミル本体のみを使用する方式である。生産能力はベッセルの大きさに依存するため、多品種少量生産に向いている。

パス方式は砕料と溶媒を混合したスラリーを連続的にベッセルに送液し目的の粒子径にするためにパスを繰り返す方式である。おもに大量生産向けで、易粉碎・分散性のスラリーで多く用いられている。パス方式のイメージ図を図2に示す。スラリーの流量を少なくし、1パスあたりの処理時間（滞留時間）を長くしても到達粒子径には限界があるので、1パスで目標粒子径に到達しないスラリーには、パス回数を重ねる多重パス処理を行う。

循環方式はホールディングタンクを設けてポンプ、ビーズミルおよびホールディングタンクで循環系を形成させる方式である。作業性が良く、処理時間の長い難粉碎・分散性のスラリーに適する。循環方式のイメージ図を図3に示す。ビーズミルにおいて、粒子径分布をシャープにするためには、同じ滞留時間であれば1パスよりパス回数を増したほうが良い。同じ滞留時間でパス回数を増やすためには、大流量での運転が必要になる。大流量循環運転では、パス回数を増やすことができスラリー中のすべての粒子がミル内を多重パスするので、シャープな粒子径分布が得られる。

3-2. 粉碎・分散効率に影響を与える因子

ビーズミル形状やスラリー条件が同一の場合、ビ

ーズミルの運転条件が粉碎・分散効率に影響を与える。この運転条件の因子には、ビーズやビーズ充填率、アジテータ周速などがあるが、中でもビーズ径の影響が大きい^{7,8)}。湿式ビーズミルで用いられるビーズ径は0.03mm~2.0mmであるが、粒子をナノメートルサイズへの微粉碎や1次粒子近くまでの分散を目的とする場合には、微小ビーズを選択する必要がある。砕料粒子径や凝集体の大きさ、粒子や凝集体の硬さにもよるが、使用するビーズ径は小さい方が砕製物や分散体粒子径は小さくなり、エネルギー効率も向上する。これは、粒子が小さくなると、それを粉碎するエネルギーは減少するため（ただし、単位質量あたりの破碎エネルギーは増大する）、粒子とビーズとの単位時間あたりの衝突回数を増加させることが重要となるからである。その対策として微小ビーズが使用される。これは、単位体積あたりのビーズの個数はビーズ径の3乗に反比例するため、微小ビーズを使用することによりビーズの個数が増え、ビーズどうしの接触点が多くなるので、スラリー中の粒子がビーズと接触する確率が高くなるからである。

ビーズ径の選択の目安としては、砕料最大粒子径の10~20倍のビーズ径を選択する必要がある。また、ビーズ径の約1/1000が砕製物のメディアン径($X_{0.5}$)の目安となる。ここで、メディアン径とは、粒子径分布を積算分布で表現した場合、50%を与える粒子径である。

湿式ビーズミルでは、ベッセルへのビーズ充填率は70~90%、アジテータ周速は6~15m/sに設定される。ビーズ充填率やアジテータ周速は、ベッセルやアジテータ形状、運転方法に適した値があるが、ビーズ充填率が高くアジテータ周速が速いほうが粉碎・分散速度は速くなる。ビーズミルの粉碎・分散速度と運転条件の関係を表3に示す。

しかし、ビーズ充填率を高くしアジテータ周速を速くすることで、スラリーの発熱やビーズやミル内部の部材の摩耗が大きくなることが予想されるため、

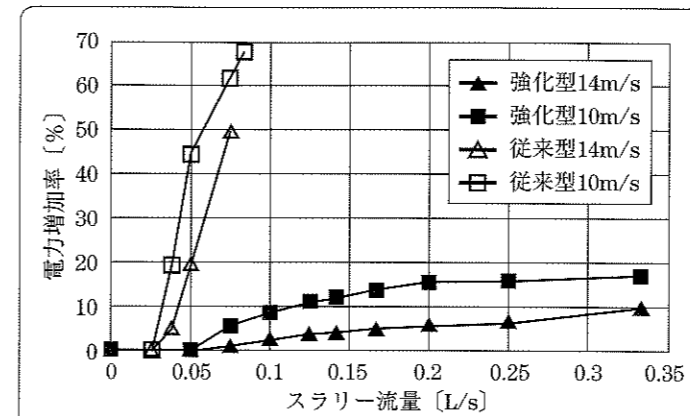


図4 ビーズ分離能力強化型湿式ビーズミルと従来の循環型ビーズミルのスラリー流量に対する電力増加率の違い

発熱や摩耗を考慮した運転条件を決定する必要がある^{9,10)}。さらに、分散において、アジテータ周速を速くすることで逆に分散結果が悪くなる場合がある。これは、アジテータ周速が速いことでビーズが1次粒子に過度のエネルギーを与え、粒子の表面が活性となることで再凝集が起こり、1次粒子まで粉碎する過分散が発生したことが原因と考えている。このため、過分散を防止し、分散により粒子の特性を向上させるためには、対象物に適した運転条件を設定することが重要となる。

4. ビーズ分離能力強化型湿式ビーズミル

生産効率を向上させるために調整した高濃度スラリーや高粘度スラリー中の粒子をサブミクロンやナノメートルサイズまで微細化するためには微小ビーズの使用が必要となる。しかし、高濃度・高粘度スラリーで微小ビーズを使用し、さらには、大流量循環運転を行う場合には、ベッセル内においてスラリーによりビーズがスラリー出口であるセパレータ側に流され、ビーズがセパレータ付近に偏析する可能性がある。このビーズの偏析により、ビーズミルの運転時の動力の上昇やベッセル内の圧力上昇、セパレータの偏摩耗などが発生し、安定した運転ができないことが多い。このため、安定した運転を行うためには、ビーズミルへのスラリー流量を小さくすることやスラリーの濃度や粘度を低くする、さらには、ビーズ径を大きくすることなどで対応する。

高濃度・高粘度スラリーにおいて、微小ビーズを使用し、大流量での循環運転を行う場合には、ベッセル内の構造やセパレータなどを改良することにより、スラリーとビーズの分離性能を向上させる必要がある。ベッセル内の理想的なビーズの流動状態は、ビーズがベッセル内全体に均一に存在することであ

表3 ビーズミルの粉碎・分散速度と運転条件の関係

粉碎・分散速度	遅い		速い
ビーズ径	大	▷	小
ビーズ比重	小	◁	大
ビーズ充填率	低	◁	高
アジテータ周速	低	◁	高

る。微小ビーズを用いたときに、スラリー流量を大きくする場合や高粘度スラリーでの処理を行った場合は、ビーズミルの運転条件を変更しても理想的なビーズの流動状態が得られない。たとえば、ビーズミルでの処理時間経過に伴いベッセル内の圧力が徐々に上昇する場合には、

スラリー中の粒子が粉碎により微細化したことでスラリーの粘度が高くなり、ビーズがセパレータ側に徐々に偏析していると推測できる。このほか、ビーズの偏析によりビーズミルの運転時の電力が徐々に高くなることもある。

そこで、高濃度・高粘度スラリーの処理を行ってもビーズの偏析が発生しづらくなるように、従来の循環型ビーズミルよりもビーズ分離能力を向上させたビーズ分離能力強化型湿式ビーズミルを開発した。

ここで、ビーズ分離能力強化型湿式ビーズミル（強化型）と従来の循環型ビーズミル（従来型）を用いて、ビーズ径0.5mmのジルコニアビーズを使用し、ビーズ充填率90%、アジテータ周速を10または14m/sとしたときに、擬塑性流体である固形分濃度75wt%の炭酸カルシウムスラリーを処理した場合のスラリー流量に対する電力増加率の違いを図4に示した。ここで、電力増加率とは安定して運転できている初期の流量のときの電力値を基準とし、流量が増加したときの電力の増加の割合を示した値である。式(1)に電力増加率を示した。この値が大きいほどビーズは偏析し、小さい場合はビーズが均一に存在していると判断できる。

$$P_f = \left(\frac{P_2 - P_1}{P_1} \right) \times 100 \quad \dots(1)$$

ここで、 P_f : 電力増加率 [%], P_1 : 初期の流量時の電力 [kW], P_2 : 流量増加時の電力 [kW] とする。

図4より、ビーズ分離能力強化型湿式ビーズミルの方が従来の循環型ビーズミルよりも電力増加率の変化が少ないことから、ビーズの偏析が少ないと判断できる。また、一般的にスラリー流量が多いほどベッセル内の圧力が高くなる傾向にある。スラリー流量に対してベッセル内の圧力の上昇率が大きいほどベッセル内でビーズがセパレータ側に偏析してい

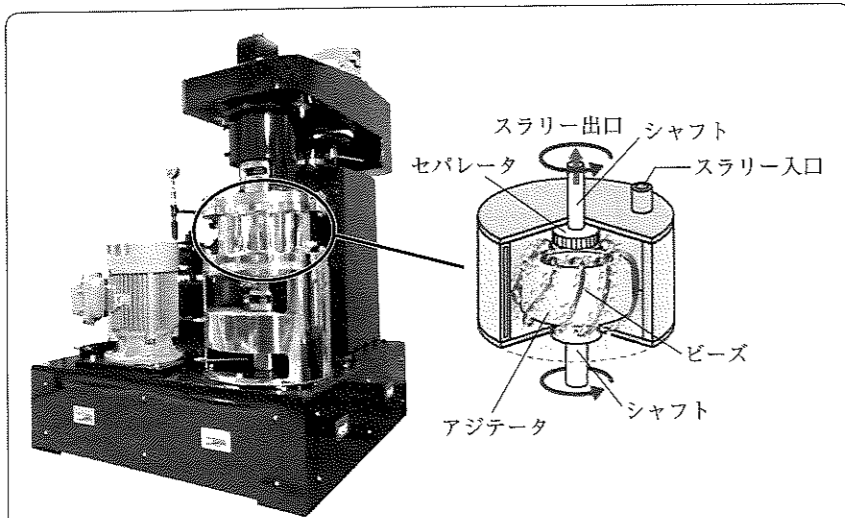


図5 ナノ粒子分散大量生産用湿式ビーズミルの外観およびベッセル内部のイメージ図

る可能性が高いと考えられる。ビーズ分離能力強化型湿式ビーズミルと従来の循環型ビーズミルでスラリー流量を多くしたときのベッセル内の圧力の上昇率を比較した場合、ビーズ分離能力強化型湿式ビーズミルは従来の循環型ビーズミルよりもスラリー流量に対するベッセル内の圧力の上昇率が小さくなるため、より流量を多くすることが出来る。

ビーズ分離能力強化型湿式ビーズミルは従来の循環型ビーズミルよりもビーズ分離能力が向上したことで、より大流量での運転が可能となった。また、径と材質が同じビーズを使用するときは、より高粘度・高濃度のスラリーの処理が可能となる。さらには、同じ粘度のスラリーであれば、より小さいビーズの使用が可能となる。

5. マイルド分散®

ビーズミルでの分散処理において、過分散を防止するためには、ビーズの運動エネルギーを制御する必要がある。その制御方法としては、ビーズ径を小さくする、ビーズの密度を小さくする、アジテータ周速を遅くするなどがある。このエネルギーを制御しながら分散することで過分散を起こさない分散方法をマイルド分散®と呼ぶ。マイルド分散®は、1次粒子にダメージを与えず、粒子の特性や機能を向上させる分散方法である。この方法では、粒子に与えるエネルギーが低いので、粒子表面の活性が抑えられ、粒子が再凝集することなく安定して分散するため、分散剤などの使用量を少なくすることができる。さらには、粒子形状の変化やメカノケミカル効果による結晶構造の変化を防止できる。粒子が線結合や点結合で緩やかに凝集している場合の分散処理には

マイルド分散®が適している¹¹⁾。また、ビーズミルには、装置からのコンタミネーションの発生という課題もあるが、マイルド分散®を行うことで、無駄なエネルギーを抑え、高いエネルギー効率で分散ができ、摩耗やコンタミネーションの防止や低減になる。

6. ナノ粒子分散大量生産用湿式ビーズミル

ナノ粒子分散大量生産用湿式ビーズミルは、ビーズをコントロールした流れにより、均一な力の分布にすることで、粒子

に適切なせん断力を付加できる技術を確認し、高度なナノ粒子生成を可能とした。さらに、別駆動遠心分離機構を付与することによりビーズ分離と分散力を独立できるため、幅広い運転条件設定ができる。ナノ粒子分散大量生産用湿式ビーズミルの外観およびベッセル内部のイメージ図を図5に示す。これにより、粉碎と分散の繊細なコントロールと微小ビーズの安定した使用と分離が可能となった¹²⁾。

7. エコ粉碎

乾式ビーズミルと湿式ビーズミルを目的に応じて使い分けることで高効率な微粉碎が行えるが、乾式粉碎と湿式粉碎とを組み合わせることで、さらに効率の良い粉碎が可能になる場合がある¹³⁾。この乾式ビーズミルと湿式ビーズミルとの組み合わせをエコ粉碎と呼んでいる。エコ粉碎のフロー図を図6に示す。

エコ粉碎の実験例におけるエコ粉碎と湿式粉碎のみの投入動力量とメディアン径 ($X_{0.5}$) の関係を図7、粒子径分布の比較を図8に示す。図7より、エコ粉碎の方が、湿式ビーズミルのみよりも大幅に投入動力量が削減できることがわかる。また、粉碎に要した時間も約1/3となった。図8より、エコ粉碎の方が粒子径分布はシャープになることがわかる。硬質材料の粉碎においては、部材の摩耗寿命も延ばすことができ、摩耗対策にも有効である。エコ粉碎を行うことで、湿式ビーズミルのみとの粉碎と比較し、処理量の向上とエネルギー効率の向上、さらには、製品の品質向上が可能になる。

8. おわりに

原材料などに用いる微粒子を生成する場合、微粉

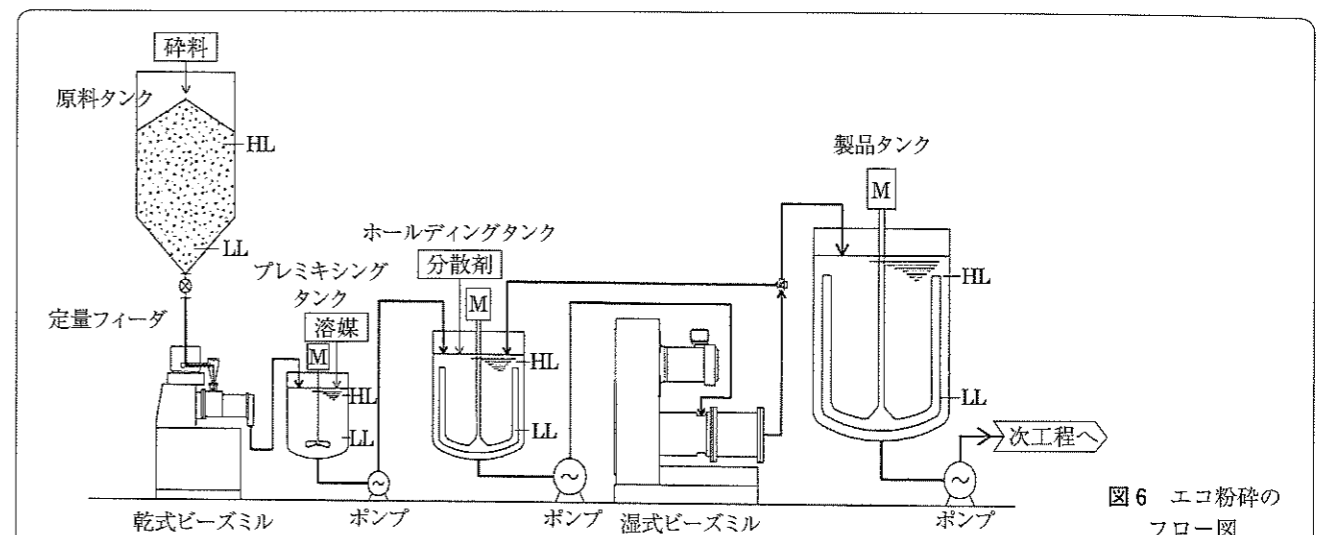


図6 エコ粉碎のフロー図

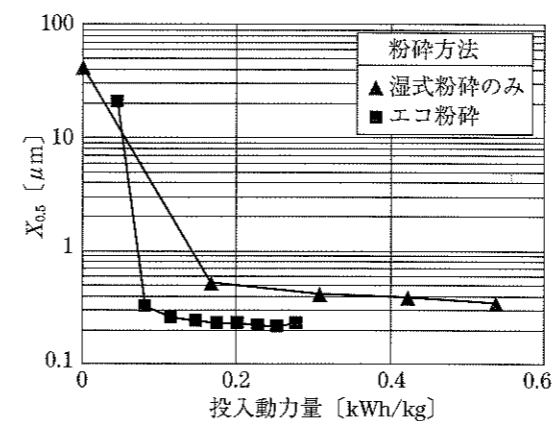


図7 エコ粉碎と湿式粉碎のみの投入動力量と $X_{0.5}$ の関係

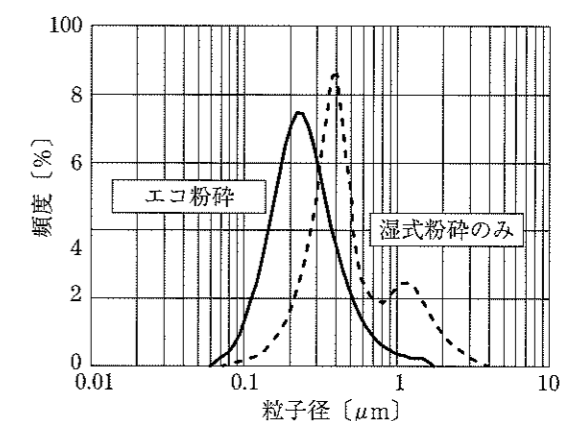


図8 エコ粉碎と湿式粉碎のみの粒子径分布の比較

砕や分散は重要な工程である。微粉碎や分散工程に使用する粉碎機、分散機にはさまざまな種類があるため、必要とする微粒子の粒子径などを明確にし、目的に合った装置を選定することが必要となる。ここでは、微粉碎・分散を行う装置である湿式ビーズミルの特徴や粉碎・分散技術について説明した。

湿式ビーズミルでは、サブミクロンから数十ナノメートルまでの微粉碎やビーズの流れなどをコントロールする構造のビーズミルを使用することで効率よくナノメートルサイズまでの分散が可能になる。

また、乾式粉碎と湿式粉碎を組合せたエコ粉碎により、トータルエネルギーの削減や部材およびビーズの摩耗寿命も延ばすことができる。

以上のことから、乾式粉碎や湿式粉碎、または分散工程にビーズミルを用いることで、微粒子を効率よく生成することが可能になる。

(参考文献)

1) 日本粉体工業技術協会, 微粒子工学—分散の基礎と応用

一、朝倉書店, p.139 (1994)
 2) 神谷秀博, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 86, 1, p.260 (2013)
 3) 中山勉, 超微粒子・ナノ粒子をつくるビーズミル, 工業調査会, p.30 (2010)
 4) 志田行隆, 第53回顔料入門講座, 顔料技術研究会, p.10 (2011)
 5) 椿淳一郎, 鈴木道隆, 神田良照, 入門 粒子・粉体工学, 日刊工業新聞社, p.63 (2002)
 6) 神田良照, ケミカル・エンジニアリング, 29, 9, p.682 (1984)
 7) 石井利博, 飯岡正勝, 2003年度色材研究発表会講演要旨集, 色材協会, p.148 (2003)
 8) 石井利博, 飯岡正勝, 2003年度秋期研究発表会講演論文集, 粉体工学会, p.40 (2003)
 9) 石井利博, 橋本和明, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 84, 5, p.163 (2011)
 10) 石井利博, 橋本和明, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 85, 4, p.144 (2012)
 11) 針谷香, 橋本和明, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 79, 4, p.136 (2006)
 12) 田村崇弘, コンバーテック, 加工技術研究会, 40, 12, p.90 (2012)
 13) 山際愛, 化学装置, 工業調査会, 52, 5, p.17 (2010)