

湿式媒体粉碎機による超微粉碎技術の開発

内山 智幸, 松嶋景一郎, 鎌田 樹志, 平野 繁樹
浦 晴雄, 蛭谷 幸司*, 秋野 雅樹*

Development of Ultrafine-grinding Technnology for unused Natural Marine Resources by using a Wet Grinding Media Mill

Tomoyuki UCHIYAMA, Keiichiro MATSUSHIMA, Tatsuyuki KAMADA, Shigeki HIRANO
Haruo URA, Kouji EBITANI*, Masaki AKINO*

抄 録

本研究では、未利用水産資源の有効利用を目的に湿式媒体粉碎機により、無機物を主成分とする石灰石、ホタテ貝殻、有機物除去サケ中骨、および有機物を含有するサケ中骨、ホタテ外套膜を用い、超微粉碎技術の検討を行った。無機物を主成分とする素材においては、メディア径の減少、媒体攪拌回転数、処理時間の増加に伴い微細化は進行し、レーザ回折散乱法による測定では100nm前後の処理が可能となった。一方、有機物を含有する素材は、媒体攪拌回転数および処理時間の増加に伴い、微細化は進行するが1 μ m前後が粉碎の限界であり、無機物、有機物の組成により粉碎性は大きく異なる事が明らかとなった。

キーワード：媒体ミル、微粉碎、湿式粉碎、粒子径

Abstract

In this research, we have studied ultrafine-grinding technology for unused natural marine resources by using a wet grinding media-mill. The ultrafine grinding characteristics of inorganic materials such as lime-stone and scallop-shell, and organic materials such as salmon-bone and scallop-mantle were investigated by using a wet grinding media-mill. As a result, we obtained higher grinding rate for inorganic materials by smaller media size, higher impeller rotational velocity and larger amount of circulation time. The equilibrium grinding sizes were about 100nm measured by the laser scattering-diffraction method. However the equilibrium grinding sizes of organic materials were about 1 μ m with the higher impeller rotational velocity and larger amount of circulation time, which indicate different grinding mechanisms between organic and inorganic materials.

KEY-WORDS : Media-Mill, Ultrafine-Grinding, Wet Grinding, Particle size

1. はじめに

近年、電子部品に代表される材料関連分野等において新素材の創製や従来製品の品質向上を目指して、これらの原料と

なるナノ粒子の製造に関する研究が盛んに行われている。

また、医薬・食品分野においても、従来の素材をナノオーダーまで微細化する事により消化吸収率促進や物性改善といった機能性の発現効果が明らかとなり、その応用研究が期待さ

* 網走水産試験場

* Hokkaido Abashiri Fisheries Experiment Station

事業名：重点領域特別研究

課題名：超微細化技術（ナノテクノロジー）によるマリンサプリメント素材の開発

れている。ナノ粒子の作製法には大きく分けて①バルクの物質を粉碎あるいは加工し微細化する「ブレイクダウン法」、②原子あるいは分子を物理的・化学的手法で反応させ大きくしていく「ビルドアップ法」の2種類に分けられる。

前者の範疇の大部分を占める粉碎操作は、汎用性の高い技術であるが、何処まで細かい粒子の製造が可能か（粉碎限界）と云う点については、機械的な操作因子および被粉碎物の組成により大きく異なり、様々な検討¹⁻⁵⁾が行われている。

本研究では、微粉碎域において粉碎速度が大きく、より細かな粉碎が可能な「ブレイクダウン法」である湿式媒体粉碎機を用い、各種機械的操作因子を変化させ、道内の未利用水産資源を対象とした微粉碎処理についての検討を行った。

なお、本試験の試料は、石灰石、ホタテ貝殻、サケ中骨、ホタテ外套膜とし、湿式媒体粉碎機の操作条件は、メディア径、攪拌回転数、処理時間とし、各条件における微細化物の粒子径はレーザ回折散乱法により評価を行った。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

試料は、石灰石、ホタテ貝殻、サケ中骨、ホタテ外套膜とした。これらは無機物を主体とする素材、一部有機物を含有する素材、有機物を主体とする素材であり、乾燥状態での試料とした。なお、湿式媒体粉碎機による微細化は対象素材をメディア径に対して十分に小さく処理する事が必須のため、予備粉碎（ジェットミル、アトマイザーミル）により10 μ m以下に調製した。

各試料の平均粒子径は、石灰石（訓子府石灰工業(株)製）は2.65 μ m、ホタテ貝殻（ノムラ産業(株)製）は4.81 μ m、ホタテ外套膜は7.91 μ mであった。また、サケ中骨は有機物を約30%含有する試料と有機物を完全除去した2種類とし、それぞれ4.07 μ m、1.90 μ mであった。

なお、図1に実験に使用したホタテ貝殻、サケ中骨（有機物含有）、ホタテ外套膜の電子顕微鏡写真を示した。

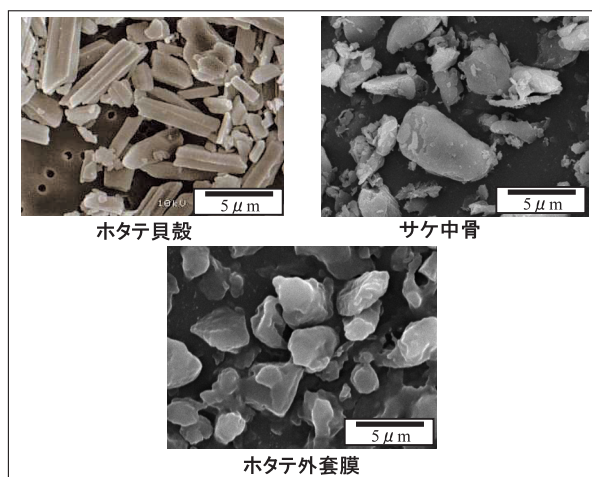


図1 試料の外観

2.2 実験方法

2.2.1 実験装置

本実験には、図2に示す連続流通型の湿式媒体粉碎機（Dyno-Mill, KDL A型 Willy A. Bachofen社製）を使用した。

粉碎は、水平に設置された円筒型の粉碎容器にスラリー（懸濁液）状の被粉碎物を供給し、連続的に処理を行う。容器内では、小径のメディア（粉碎媒体、ジルコニア製）が複数のディスクを装着した回転軸により高速攪拌され、メディア間に生じる摩擦および剪断作用によって、微粉碎と同時に精密分散を行う。

実験は、本装置と原料スラリータンクおよび供給ポンプから構成されるシステムとし、①容器内に粉碎メディアを充填（充填率80%）、②粉碎による容器内温度制御のため冷却水を循環、③攪拌ディスクを規定の回転数とし、スラリーを供給、循環と云った手順にて実施した。

なお、操作因子としては、①メディア径（ $\phi=0.3, 0.65, 1.00$ mm）、②攪拌回転数（2000, 3200, 4200rpm）、③処理時間を変化させ粉碎試験を実施した。

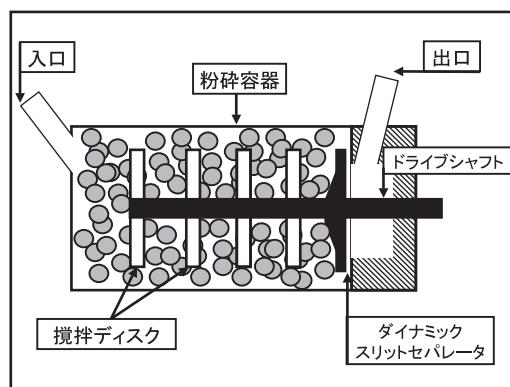


図2 湿式媒体粉碎機の概略図

2.2.2 試料懸濁液の調製

本実験に使用した懸濁液（スラリー）は、予め粉体100gに対して蒸留水900gを混合し、濃度10wt%に調製した。

また、各スラリーの循環、供給量は300g/minに制御した。

2.2.3 粒度評価

粉碎操作により得られた試料の粒度分布は、レーザ回折散乱法（マイクロトラックHRA、(株)日機装製）にて測定し、処理時間と平均粒子径 D_{50} （体積基準による50%径）に関する評価を行った。なお、粒度測定は各処理時間にて試料採取後、蒸留水にて希釈し、超音波分散処理後実施した。

3. 実験結果

3.1 石灰石

本試料は操作因子として、①メディア径、②攪拌回転数に関する検討を行い、処理時間と平均粒子径の関係について考察した。

3.1.1 処理時間と粒子径分布の関係

図3に各粉碎処理時間における粒子径と篩上積算分布の関係を示した。なお、実験条件は回転数3200rpm、粉碎メディア径0.65mmとした。

図に示す様に処理時間の増加に伴い、粗粒分は減少し、粒子径分布が微細な構成へと変化した。また、図に示される様に30min以上の処理においては、構成粒子内に100nm以下の粒子径も生成される事が明らかとなった。

3.1.2 メディア径の影響

図4に処理時間と平均粒子径の関係を示した。なお、実験条件は回転数を3200rpmとし、粉碎メディア径を0.30, 0.65, 1.00mmと変化させた。図に示す様に、処理時間の増加に伴い、粉碎は進行し粒子径は小さくなった。また、メディア径の減少に伴い、粉碎は進行した。なお、メディア径0.3mm、処理時間60minにおける平均粒子径は157nmであった。

3.1.3 回転数の影響

図5に処理時間と平均粒子径の関係を示した。なお、実験条件はメディア径を0.65mmとし、回転数を2000, 3200, 4200rpmと変化させた。図に示す様に、処理時間の増加に伴い、粉碎は進行し粒子径は小さくなった。また、回転数の増加に伴い、粉碎の進行は顕著となった。なお、ディスク回転数4200rpm、処理時間60minにおける平均粒子径は185nmであった。

以上に示す様に、脆性材料である石灰石の粉碎においては、メディア径の減少、回転数の増加に伴い、粉碎は進行する事が明らかとなった。この現象は、①粉碎メディア径減少は、粉碎容器内のメディア個数が径の3乗に逆比例し増加するため、被粉碎物（粒子）がメディアに捕捉される頻度が効果的であったためと考えられ、②回転数増加の効果は、ディスクの回転により、メディアに遠心力が与えられ運動エネルギーが増加したためと考えられた。

本実験ではメディア径0.3mm、回転数3200rpmの条件にて最も微細な処理が可能となった。

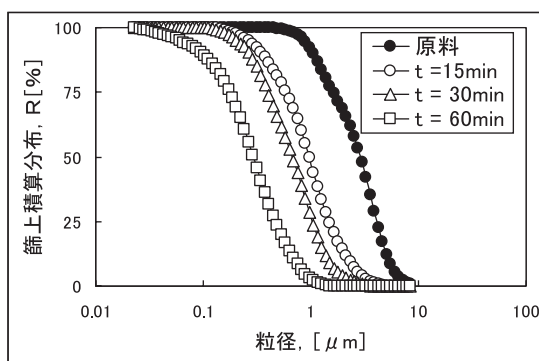


図3 篩上積算分布の変化 (処理時間の影響)

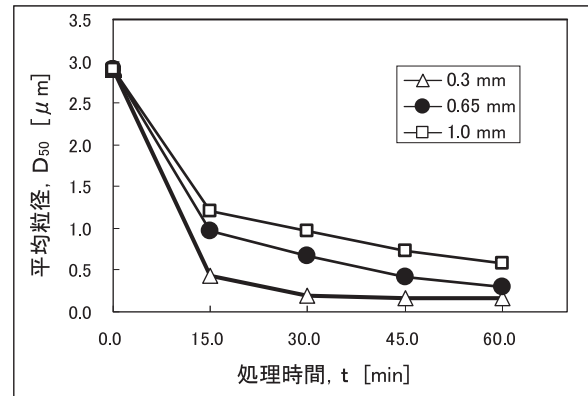


図4 処理時間と平均粒径の関係 (メディア径の影響)

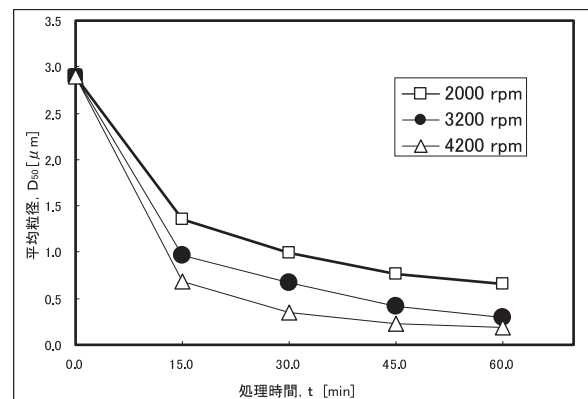


図5 処理時間と平均粒径の関係 (回転数の影響)

3.2 ホタテ貝殻

ホタテ貝殻は、石灰石と同様の高純度 (97wt%以上) 炭酸カルシウムを主成分とする。貝殻組織内には約0.5~1.0wt%の有機物を含み、生物由来の特異な積層構造を有する。そのため粗粉碎域において脆性に乏しい特徴を示す。本実験では、①分散剤の有無、さらに前記3.1にて微細化の効果が高い②粉碎メディア径に関する検討を行った。

3.2.1 分散剤の影響

図6に、分散剤の適用における処理時間と平均粒子径の関係を示す。なお、実験条件はメディア径0.65mm、回転数3200rpmとし、分散剤ヘキサメタリン酸ナトリウム0.2wt%を添加した。

図に示す様に、分散剤の有無による効果は、粉碎初期においては認められないが処理時間の増加に伴い、大きな差異が認められた。なお、120min処理の平均粒子径は分散剤無し831nm、分散剤有り345nmであった。この原因は微細化に伴い、被粉碎物の凝集性が高まり、メディアからの粉碎エネルギーの伝達が低下するためと考えられ、分散剤の有効性が確認された。

3.2.2 メディア径の影響

図7に、メディア径変化による処理時間と平均粒子径の関係を示した。なお実験条件は、上記分散剤の適用、回転数3200rpm、メディア径0.30, 0.65, 1.00mmとした。

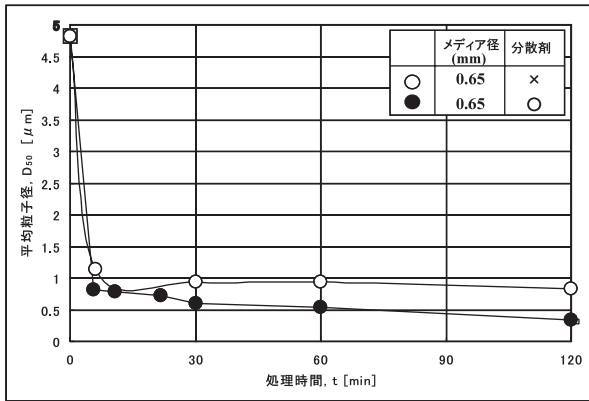


図6 処理時間と平均粒径の関係（分散剤の影響）

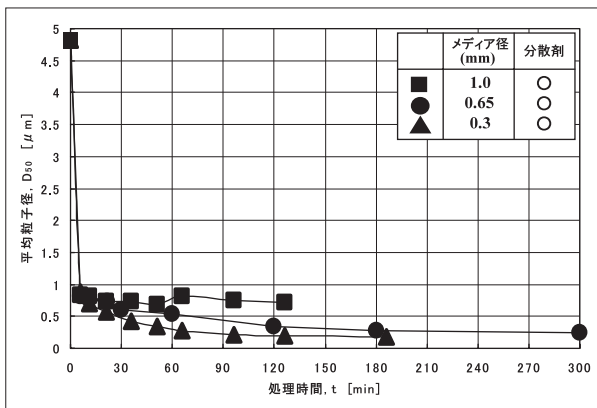


図7 処理時間と平均粒径の関係（メディア径の影響）

図に示す様に、ホタテ貝殻は石灰石と同様に、処理時間の増加、メディア径の減少に伴い微細化は進行した。なお、各メディア径による120min処理での平均粒子径は、1.00mmにて714nm、0.65mmにて345nm、0.30mmにて196nmであった。この結果は、図4に示した石灰石と比較して大きな値を示し、粉碎性は低い傾向を示した。この原因は、ホタテ貝殻が生物由来の特徴的な組織を有し、組織内に有機物を含有するためと推察された。また、最も微細化が可能となった条件は、メディア径0.30mm、処理時間180minであり、平均粒子径は175nmであった。なお、これ以上の処理時間では凝集が顕著となり平均粒子径は増大した。

3.2.3 粉碎物の形状

図8に、各処理時間における粉碎物の電子顕微鏡写真を示した。なお、実験条件は分散剤添加、回転数3200rpm、メディア径0.65mmとした。図に示す様に、原料は組織由来の棒状粒子であるが、処理時間の増加に伴い、特徴的な形状は消失し、120min処理では微細な塊状粒子となった。

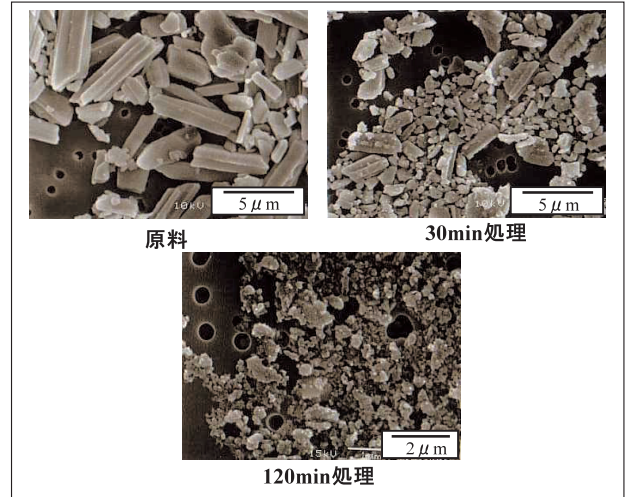


図8 各処理時間における粉碎状態

3.3 サケ中骨

サケ中骨は未精製では蛋白質および脂質分を約30wt%含有する。そのためサケ中骨は、乾式の予備粉碎においては有機物の有無で粉碎性が大きく異なった。本実験では、有機物を含有する試料と有機物を完全除去した2種類を用い、粉碎性の比較評価を行った。

3.3.1 サケ中骨（有機物含有品）

図9に処理時間と平均粒子径の関係を示した。なお、実験条件はメディア径0.65mm、回転数3200rpmとし、良好な分散状態を得るためにpHを5前後に制御した。

図に示す様に、粉碎初期に試料は復水膨潤し平均粒子径は増大した。また処理時間の増加に伴い、平均粒子径は小さくなるが240min処理においても1.50 μmであった。

3.3.2 サケ中骨（有機物除去品）

図9に処理時間と平均粒子径の関係を示した。なお、実験条件は有機物含有品と同様とした。

図に示す様に、有機物含有品と異なり復水膨潤による平均粒子径の増大は認められず、処理時間の増加に伴い、平均粒

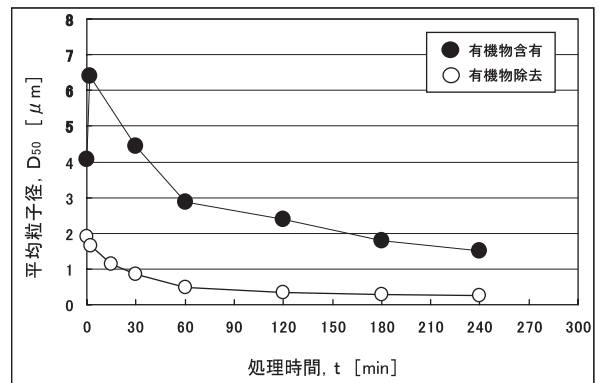


図9 処理時間と平均粒径の関係

子径は小さくなった。なお、240min処理における平均粒子径は257nmであった。

以上に示す様に、サケ中骨では微粉碎域においても有機物の含有の有無により粉碎性は大きく異なる事が明らかとなった。また、有機物を除去した試料に関しては、ホタテ貝殻と同様に200nm前後の粉碎が可能となった。

3.4 ホタテ外套膜

ホタテ外套膜は有機物を主体とする素材であり、乾式の前備粉碎において微細化が困難な試料であった。

本実験では、他の試料との粉碎性の比較評価を目的とした。実験条件はメディア径0.65mm、回転数3200rpmとし、良好な分散状態を得るためにpHを5前後に制御し、処理時間と平均粒子径の関係について考察した。

図10に、処理時間と平均粒子径の関係を示した。図に示す様に、ホタテ外套膜は、サケ中骨（有機物含有）と同様に復水膨潤し、平均粒子径は増大した。また、処理時間の増加に伴い、粉碎は進行し平均粒子径は小さくなるが、300min処理においても1.33 μ mであった。

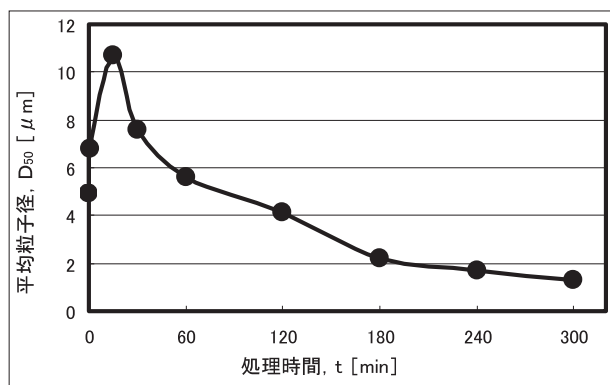


図10 処理時間と平均粒径の関係

以上に示す様に、サケ中骨（有機物含有）と同様に、有機物を多く含有する素材は、粉碎初期に膨潤し平均粒子径は増大し、処理時間の増加に伴い粉碎は進行するが、平均粒子径1 μ m程度が粉碎の限界と考えられた。

4. 考察

図11に各試料の粉碎容器内の循環回数と平均粒子径の関係を示した。なお、図は各試料、メディア径0.65mm、回転数3200rpmとした場合の比較評価である。

連続流通型の粉碎機において、粉碎の進行はメディアによる衝撃、剪断力の伝達によるものである。よって、調製スラリー量、循環量により、容器内の粉碎メディアからの粉碎エネルギーの寄与は異なるため、供給量より算出される循環回数にて正規化される。すなわち、循環回数を指標とする事に

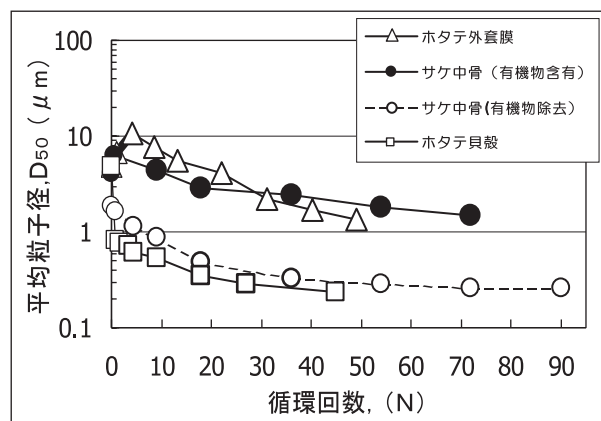


図11 循環回数と平均粒径の関係

より、処理量等のスケールアップ時の再現性が可能と考えられる。図に示す様に、粉碎速度を示す曲線は二つのグループに区分される。無機物を主体とする試料は、10回程度の循環にて1 μ m以下への粉碎が可能となる。さらに、50回程度の循環にて200nm前後の粉碎が可能となる。一方有機物を含有する素材は、復水後膨潤し、循環回数の増加により粉碎は進行するが、50回程度の循環においても1 μ m以下への粉碎は不可能であった。

以上の結果に示す様に、湿式媒体粉碎機による微粉碎処理は、有機物を含有する素材においては、1 μ m以下への粉碎は困難であるが、無機物を主体とする脆性材料においては、100nm程度までの超微細化処理は十分に可能と考えられた。

5. まとめ

道内の未利用水産資源の有効利用を目的に、湿式媒体粉碎機による微粉碎技術の検討を行い、以下の知見が得られた。

- (1) 石灰石の粉碎において、媒体メディア径の減少、攪拌回転数の増加、処理時間の増加に伴い微細化が進行し、100nm前後の処理が可能となった。
- (2) 無機物を主成分とする、ホタテ貝殻、有機物除去サケ中骨は、攪拌回転数の増加、処理時間の増加に伴い微細化は進行し200nm前後の処理が可能となった。
- (3) 有機物を含有するサケ中骨およびホタテ外套膜は、攪拌回転数および処理時間の増加に伴い、微細化は進行するが1 μ m前後が粉碎の限界と考えられた。
- (4) 粉碎の進行状況は、供給量より算出される循環回数にて正規化され、スケールアップ時の再現性を確保する指標と考えられた。

今後は、道内水産系資源の利活用を目的に微細化技術と機能性、加工適性との関係を詳細に検討し、実用化について検討する予定である。

謝辞

本研究で使用したレーザー回折式粒度分布測定装置は、日本自転車振興会の補助により整備されました。記して感謝致します。

引用文献

- 1) 横山豊和ほか, 遊星ミルによるアルミナ粉の水中粉碎限界, 粉体工学会誌, pp20-27, Vol.29, No.2 (1992)
- 2) 田中達夫, 媒体を用いる超微粉碎機の最適媒体径の決定について, 粉体工学会誌, pp25-31, Vol.31, No.1 (1994)
- 3) Kunio Shinohara.etal, Fine-grinding characteristics of hard materials by attrition mill, Powder Technology, 103, pp292-296, (1999)
- 4) 神田良照, 微粉碎に要する仕事量の予測, 山形大学紀要 第29巻, 第1号 (2006)
- 5) 中山 勉, 粉碎媒体ビーズ, 化学装置, pp121-127, 4月号, (2008)