

## 振動ミルによる過塩素酸アモニウムの粉碎

萩原 豊\*

振動ミルを用いて過安（過塩素酸アモニウム）の粉碎実験をおこない、粉碎時間による過安粒子の粒径分布の変化を調べる一方、顕微鏡写真によって過安分子の細分化の過程を詳細に観察した。それらの結果は次のようにまとめられる。(1) 粉碎された過安粒子の粒径分布は粉碎時間とともに、原料の 260 $\mu$  をピークとする一山分布から 170 $\mu$  と 80 $\mu$  をピークとする多山分布へ、次に 80 $\mu$  をピークとする一山分布へと移行する。(2) 80 $\mu$  をピークとする過安粒子を粉碎すれば、44 $\mu$  以下の均等微粒子を高収率で得られる。

以上の結果にもとづき、均等微粒過安の高収率製造法について考察した。

### 1. 緒言

前報<sup>1)</sup>で、ボールミルによる過塩素酸アモニウム（以下過安と略す）の粉碎実験をおこない、粉碎によって過安が均等微粒子になりやすい物質であることを明らかにした。このことは均等微粒過安の高収率製造の可能性を示唆するものである。本実験においては、ボールミルと比較して、より微粉碎ができる振動ミルを用いて、過安の粉碎実験をおこない、粉碎時間による過安の粒径分布の変化を調べる一方、顕微鏡写真によって過安粒子の細分化の過程を詳細に観察した。これらの結果にもとづき、振動ミルによる過安粒子の粉碎過程を考察した結果、振動ミルによる均等微粒過安の高収率製造法を明らかにすることができた。以上の実験と考察の結果について述べる。

### 2. 実験方法

原料過安としては試薬一級品を用いた。この粒径分布は Fig. 1 に示される。なお、本実験における粒径分布はフルイ分け法<sup>2)</sup>によって測定された。ミルの諸元および粉碎条件は次の通りである。

振動ミル：三菱製作所製 B-1 型、振動数 1000v.p.m.  
円形振動

ポット：磁製、内径 180mm、深さ 220mm

ボール：磁製、大 28 $\phi$ mm、中 13 $\phi$ mm、小 3 $\phi$ mm

ボール使用質量比：大：中：小 = 7 : 3 : 1

ボール充填率：80% (2145g)

過安充填率：100% (1200g)

振動巾：6mm

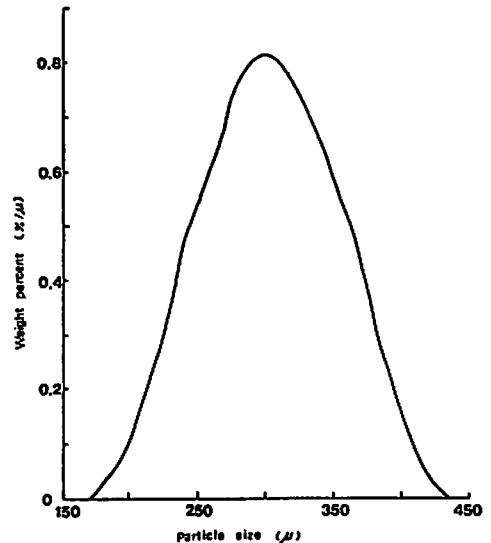


Fig. 1 The particle size distribution on the raw AP

温度：60%以下

なお、上記の各値は、以下に述べる理由によって採用された。

Rose の報告<sup>3)</sup>によれば、振動ミルにおけるボール充填率は 80~85% に最適値があり、試料充填率—ボールの空隙に対して—は 100% が最適であった。本実験においては、Rose の実験結果にしたがい、ボール充填率と試料充填率は上記の値が選ばれた。一方、Rose<sup>3)</sup>は振動ミルにおけるボールの運動量と粉碎効果の間に最適値が存在することを明らかにした。これは、ボールの運動量が大きくなると、ボールとミル壁との衝突のためのエネルギー損失が大きくなり、そのために粉碎効果が小さくなるためである<sup>3)</sup>。そこで、最適

昭和56年11月27日受理

\*防衛大学校 化学教室

〒239 横須賀市走水 1-10-20

TEL 0468-41-3810

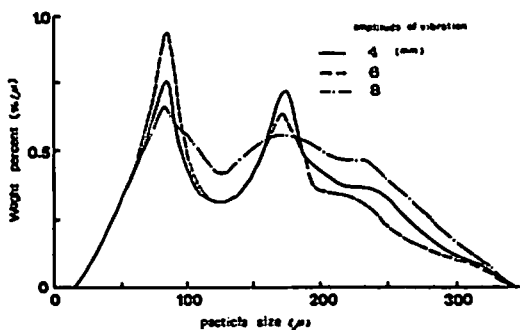


Fig. 2 Effect of the amplitude of vibration on the particle size distributions of ground products

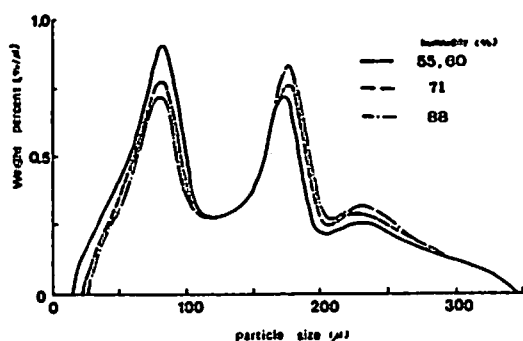


Fig. 3 Effect of humidity on size distribution of ground AP

振動巾をみつげるために、振動巾3mm、4mm、6mm、8mmと10mmにおけるミル内のボールの動きを、16mm、64コマ/秒で撮影し、観察した。観察の結果、振動巾4mm～8mmに最適振動巾が存在すると考えられたので、4mm、6mmと8mmの振動巾でそれぞれ10分間粉碎し、その粉碎生成物の粒径分布を調べた。この結果をFig. 2に示す。同図にもとづいて、本実験では6mmの振動巾が最適と判断されたので、本報の実験は振動巾6mmでおこなわれた。一般に粉体は温度の影響を受けやすく、特にその影響は粒径が小さくなるほど、大きいといわれている。粉碎操作においても、温度の影響が考えられるので、その影響を調べた。室内の相対湿度（以下湿度と略す）が55%、60%、71%および88%（室温はいずれも $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ）のとき、それぞれ10分間過安粉碎した。それらの粒径分布をFig. 3に示す。同図によれば、いずれの粉碎生成物の粒径分布も約 $80\mu$ と約 $170\mu$ をピークとする二山分布であることがわかる。湿度が60%以下のときは湿度71%以上のときと比較して、 $80\mu$ でのピーク高さが

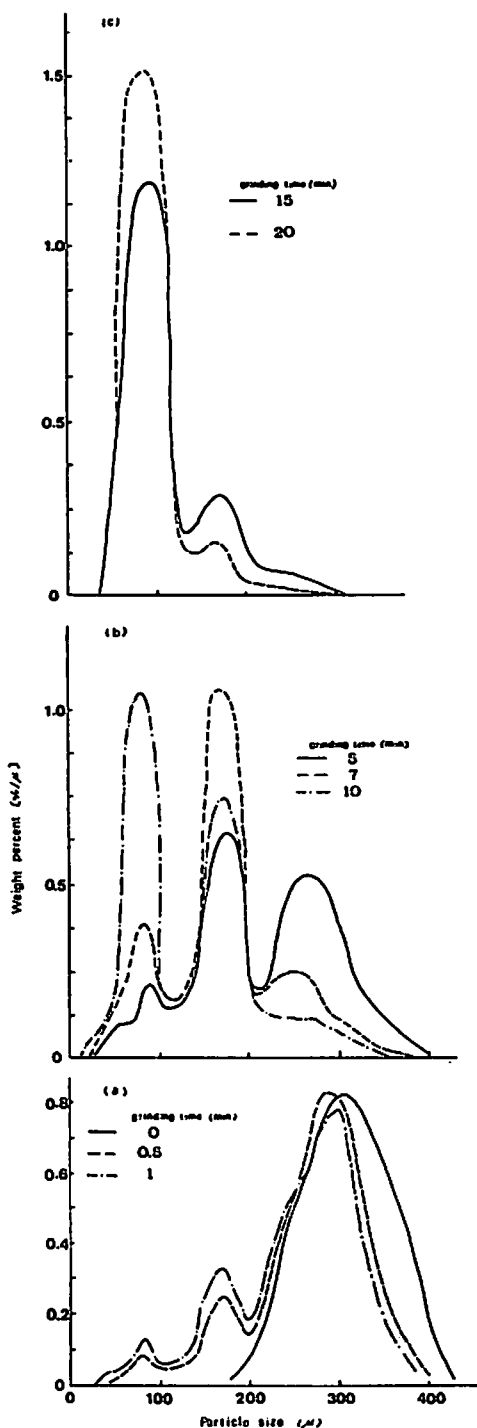


Fig. 4 The particle size distributions of ground products

高い。このことから、微粒子生成にとって湿度が60%以下であることが好ましいと考えて、本報の実験は湿度60%以下でおこなわれた。

本実験においては、振動ミルで長時間粉碎をおこなうと、ボールと試料がつきかためられて、ポット底部の壁にかたく付着する。この状態では、粉碎効果が望めないで、本実験では粉碎時間が20分をこえる場合は粉碎時間20分毎に一度試料とボールをポットの中から取り出し、ほぐした後再装入して粉碎をおこなった。

### 3. 実験結果

粉碎時間30秒、1分、7分、10分、15分、20分、25分と30分での粉碎生成物の粒径分布をFig. 4 ならびにTable 1 に示す。同図によれば、粉碎初期では原料の一山分布(260 $\mu$ ピークとする)が粉碎時間と共に多山分布(260 $\mu$ 、170 $\mu$ と80 $\mu$ をピークとする)に移行していくことがわかる。すなわち、粉碎時間が7分では260 $\mu$ をピークとする山は小さくなり、10分では170 $\mu$ と80 $\mu$ をピークとする二山分布となる。15分では170 $\mu$ をピークとする山は小さくなり、80 $\mu$ をピークとする山は高くなる。20分では80 $\mu$ をピークとする一山分布となる。Table 1 によれば20分では44 $\mu$ フルイ通過粒子は全量の約5wt%である。25分では44 $\mu$ フルイ通過粒子は急増(約23wt%)し、30分で約60wt%に達する。このことは、44 $\mu$ フルイ通過粒子は80 $\mu$ をピークとする一山分布の粒子を粉碎することで生成することを示す。

Table 1 Variations of the weight percent of the ground products with the grinding time

grinding time (min)	weight percent of ground products finer than 44 $\mu$ (%)
20	55
25	23
30	60

### 4. 顕微鏡にもとづく粉碎過程の考察

振動ミルで粉碎された過安粒子の細分化の過程を顕微鏡写真で観察した。その1例をFig. 5 に示す。観察によれば、粉碎時間10分までは尖鋭な角を有する粒子が多く見られ(Fig. 5-b, c)、細分化は主に衝撃粉碎によっておこなわれると考えられる。この場合、特に粉碎初期においては原料過安粒子のくぼみ(Fig. 5-aのA点)で分割された粒子が多く観察された(Fig. 5-b, c)。この過程をFig. 6 に示す模型図で考える。同図は原料過安粒子の写真から、任意に4個選らび、これらの粒子がくぼみで分割されたものとして、その粒

子を示したものである。Fig. 4 に示したように、粉碎初期においては260 $\mu$ をピークとする原料過安の粒径分布(Fig. 1)が、170 $\mu$ をピークとする分布へ移行している。この過程は、Fig. 6 に示したように原料過安がくぼみで分割されることによるものと考えられる。

Fig. 4 において、粉碎時間10分での粒径分布曲線から粉碎時間20分における粒径分布曲線への移行の過程は比較的大きい粒子(170 $\mu$ )と小さい粒子(80 $\mu$ )の二山分布から、小さい粒子、すなわち80 $\mu$ をピークとする一山分布に移行する過程である。この過程では、小粒子が破壊される割合より大粒子が衝撃破壊される割合の方が大きいことを示している。上田ら<sup>4)</sup>も振動ミル等を用いた珪砂の粉碎実験において、同様の過程を観察し、その過程をFig. 7 に示す模型図を用いて説明を試みている。それによれば、大粒子上にボールが落下また転がるときは衝撃によって粉碎されるが、一方小粒子層上にボールが落下また転がるときは、その緩衝作用によって衝撃作用は弱められ、この結果前者の作用が支配的となり、小粒子が粉碎される割合より大粒子が粉碎される割合が大きくなるとしている<sup>4)</sup>。以上のことから判断して、80 $\mu$ をピークとする一山分布に移行するまでは、粉碎は主に衝撃作用によっておこなわれていると考えられる。

Fig. 4 ならびにTable 1 によれば、44 $\mu$ フルイ通過の微粒過安は80 $\mu$ をピークとする一山分布の粒子を粉碎することで、はじめて得られることがわかる。なお、前報<sup>1)</sup>のボールミルによる過安の粉碎(粉碎時間10~180分)では44 $\mu$ フルイ通過粒子はほとんど得ることができなかった。一般に、ボールミルと比較して、衝撃力は弱く、摩擦力が強いために微粒粉碎に適すといわれている。Fig. 4 ならびにTable 1 で示した粒径分布の変化と考えあわせると、この80 $\mu$ をピークとする一山分布の粒子を粉碎することによって振動ミルはその特長を発揮したものと考えられる。

以上の結果にもとづき、均等微粒過安の高収率製造法について考察する。上述したように、原料過安粒子から80 $\mu$ をピークとする一山分布の粒子までの粉碎は衝撃粉碎によって生成するものと考えられる。一方、44 $\mu$ 以下の微粒は80 $\mu$ をピークとする粒子を粉碎することで得られることがわかった。本実験では粉碎時間が20分をこえると、つきかための作用のため、それ以上粉碎を続けても粉碎効果は期待できない。このため、本実験においては一回の操作によって原料過安から44 $\mu$ 以下の微粒を得ることは困難である。そこで、まず最初に振動ミルと比較して衝撃力が大きいといわれるボールミルを用いて粉碎し、この粉碎生成物から88 $\mu$ フルイ通過粒子を取り出し、この粒子を振動ミル



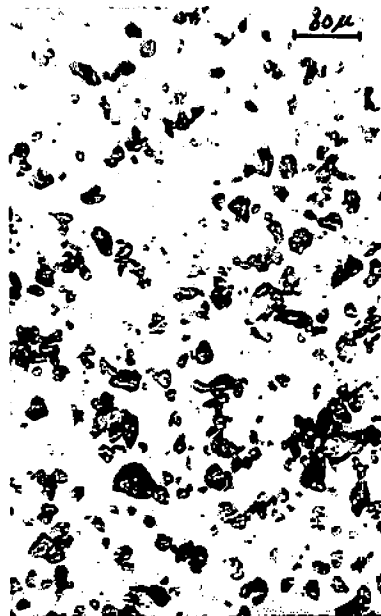
a) grinding time ; 0



b) grinding time ; 30sec



c) grinding time ; 1 min



d) grinding ; 30 min

Fig. 5 Micro photographs of AP ground by vibration mill

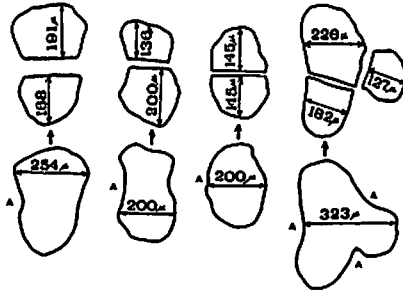


Fig. 6 An illustration for the behavior of ground AP at the early time

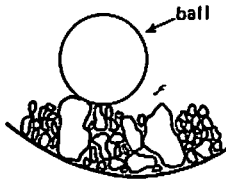


Fig. 7 An illustration for the behavior of ball in mill<sup>9)</sup>

で粉碎すれば、 $44\mu$ 以下の微粒子を高収率で得られる。なお、ボールミルによる粉碎生成物中の $88\mu$ 以上の粒子ならびに振動ミルによる粉碎生成物中の $44\mu$ 以上の粒子は、それぞれの原料粒子に加えて、再び粉碎すればよい。

## 5. 総括

振動ミルによる過安粉碎の実験結果から、次のような結果が得られた。

(1) 粉碎された過安粒子の粒径分布は粉碎時間とともに、原料の $260\mu$ をピークとする一山分布から $170\mu$ と $80\mu$ をピークとする多山分布へ、次に $80\mu$ をピークとする一山分布へと移行する。

(2)  $80\mu$ をピークとする過安粒子を粉碎すれば、 $44\mu$ 以下の均等微粒過安を高収率で得られた。

以上の結果から、均等微粒過安の高収率製造法を考えた。原料過安を、まず最初ボールミルで粉碎し、その粉碎生成物から $88\mu$ フルイ通過粒子を取り出す。この $88\mu$ フルイ通過粒子を振動ミルで粉碎すれば、 $44\mu$ 以下の均等微粒過安を高収率で得られる。

終わりに、この研究の遂行に当たり終始御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜った防衛大学校伊東成教授に心から感謝します。

## 文 献

- 1) 萩原、伊東、工火誌、28、330 (1967)
- 2) 三輪、“粉体のフルイ分け”日刊工業新聞社(1957)
- 3) H. E. Rose & G. Jimbo, Trans. Instrn. Chem. Eng., 41, 11 (1963)  
H. E. Rose & R. M. E. Sullivan, British Chem. Eng., 450 (1959)  
H. E. Rose & Blunt, I. Mech. Eng., 171, 993 (1957)
- 4) 上田ら、粉体工学研究誌、2、264 (1965)

## Grinding of Ammonium Perchlorate by Vibration Ball Mill

by Yutaka HAGIWARA\*

AP (ammonium perchlorate) was ground by a vibration ball mill. Size distribution curves of ground AP were measured for various grinding times, and shapes of ground AP particles were observed by micro photograph. The following results were obtained: The raw particules of AP had unimodal distribution (peak at  $260\mu$ ), and this distribution became multimodal as grinding time increased. At grinding time of 20 minutes, the multimodal distribution became again unimodal (peak at  $80\mu$ ). When particules of unimodal distribution having the peak at  $80\mu$  were ground, the particules finer than  $44\mu$  were produced efficiently.

(\*The National Defense Academy, Yokosuka)