

粉碎速度論(I)[†]

基礎的理論

八嶋三郎* 荒井 豊**

堀田 浩充* 橋本 等*

Comminution Kinetics. (I) Fundamental Theories.

By Saburō YASHIMA, Yutaka ARAI, Hiromitsu HORITA
and Hitoshi HASHIMOTO.

1. はじめに

粉碎という操作はきわめて古くから行われてきたものであって、おそらく人類が穀物をひいて粉とすることを行うようになった頃がその始まりであろうといわれている。それにともなって実用的粉碎技術は早くから発達して現在に至っている。しかしその理論的な面となるとほとんどが未解明の状態にあるといつてもよく、その理由の一つに理論的裏付けと実用技術との間のギャップが大きいことがあげられよう。

最近、粉碎の基本である固体の破壊に関する理論は固体物理学の分野で顕著な発展を見るに至ったが、まだ、粉碎理論の確立には結びつかないようである。この理由として破壊理論と粉碎現象とを結びつける理論的裏付けがないことが考えられよう。

粉碎そのものの研究も古くから行われており、その中には優れた研究があるにもかかわらず、実際の粉碎機の設計には結びつけられていないように思える。これは、従来の粉碎理論というものが広い範囲には適用できず、またそれを理論的に発展させることが難しかったことに原因があるものと考えられる。

しかし、1960年代に登場し、70年代に、にわかに注目を浴びてきた粉碎速度の理論が、粉碎の研究における二つの問題、固体の破壊と粉碎理論、粉碎理論と装置設計法を結ぶ有力な武器として考えられるようになってきていている。

ここでは、この速度理論の歴史的発展過程や簡単な速度理論を紹介したい。

2. 単粒子破碎

粉碎機内での破碎現象を個々の粒子の破碎の集積とみなした単粒子破碎の研究は粉碎における重要な研究課題の一つであるといえよう。

通常の粉碎操作は集合粉碎であるが、そこに含まれる基本的内容は単粒子破碎であると考えられる。特に粉碎に関して一般的に発展が可能な結論を得るために、粉碎機内における被粉碎物の物性に依存する要素と粉碎機自体の機械的粉碎機構に依存する要素とを切り離して考えねばならないと思われる。

被粉碎物の物性に依存する要素とはすなわち単粒子破碎の研究から得られる種々の粉碎状況

* 昭和59年11月5日受理

* 東北大学選鉱製錬研究所

** 東北大学大学院工学研究科（現富士スタンダードリサーチ株式会社）

下, たとえば破壊荷重の大きさやその速度, 粒子の形状, ふん囲気の異なる条件下での強度や破碎エネルギーまたは破壊の確率過程や破碎産物の粒度分布などが考えられよう。

粉碎速度式を構成する二つの基本的関数である選択関数と分布関数のうち, 特に分布関数は純粹に単一粒子の粉碎産物の粒度分布によって定義される。このように粉碎速度論では単粒子破碎の研究が一つの重要な骨子となることがわかる。

単粒子破碎の研究は1867年に提出された Rittinger¹⁾, それから約20年後の Kick²⁾ の研究に代表されるように古くは粉碎エネルギーと粒度の関係を述べたものであった。

粉碎速度論の基礎を構築する系統的研究のこうしは Gilvarry によって行われた単一粒子碎成物の粒度分布を論じた研究であろう。Gilvarry³⁾ は Griffith 理論⁴⁾に立脚して, 固体内部にあるき裂が Poisson 分布にしたがって分布するという仮定に基づいた確率論的立場から, 最終的には単一粒子の破碎による破碎産物の粒度分布が

$$B(x) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{x}{k} \right) - \left(\frac{x}{j} \right)^2 - \left(\frac{x}{i} \right)^3 \right\} \quad (2.1)$$

であらわされることを解析的に導いた。ただし $B(x)$ は粒径 x に対するフルイ下, k, j, i はそれぞれ確率密度に關係する定数である。

同様に Gaudin と Meloy⁵⁾ は同じ考え方から一層簡明に次式を誘導した。

$$B(y, x) = 1 - \left(1 - \frac{x}{y} \right)^r \quad (2.2)$$

ここに $B(y, x)$ は y の大きさの粒子が破碎したときの x より小さい粒子の重量割合であり r は破片の数である。

このような単粒子についての粒度分布 $B(y, x)$ を分布関数 (breakage function) といい, 材料の物性論的特性の一つである。種々の条件下における単粒子破碎の研究の意義は分布関数の変化を知る上でも重要な研究の一つと考えられよう。

3. 集合粉碎速度論の基本式

単粒子破碎を粉碎の基礎とするならば, 個々の粒子から成る粒子群の確率的な破碎過程がいわゆる集合粉碎であり, したがって集合体の粒度分布の時間的变化は現象的にとらえるというよりはむしろ破碎によって得られる個々の粒子の破碎物の粒度分布と, これらの粒子が破碎される確率の二つの基本的概念の組み合せによって解析的に記述されるべきであろう。

ここでは, Fahrenwald⁶⁾, Arbitr⁷⁾, Alyavdin⁸⁾ などの実験式に立脚した古典的粉碎速度論とは基本的に考えを異にした, 1950年頃から出現し始めた粉碎速度論について述べたい。

Epstein^{9)~11)} は1948年に粉碎理論に対して統計的方法を確立した。特に, 二つの基本的関数

- 1) Rittinger, P. R. Von.: *Aufbereitungskunde*, Berlin, Verag von Ernst and Korn, (1867).
- 2) Kick, F. von.: Dingley's polyt. J. Bd., 250 (1883), 10.
- 3) Gilvarry, J. J.: J. appl. Phys., 32 (1961), 32.
- 4) Griffith, L.: Canad. J. Research, Sect. A, 6 (1963), 57.
- 5) Gaudin, A. M.; Meloy, T. P.: Trans. AIME, 223 (1962), 40.
- 6) Fahrenwald, A. W.: Trans. AIME, 112 (1934), 88.
- 7) Arbeiter, N.; Bhrany, U. N.: Trans. AIME, 217 (1960), 245.
- 8) Alyavdin, V. V.: U.S.S.R., Gyprocement, (1938).
- 9) Epstein, B.: J. Franklin Inst., 244 (1947), 471.
- 10) Epstein, B.: Ind. Eng. Chem., 40 (1948), 2289.
- 11) Epstein, B.; Lowry, H. H.: reprint AIME, April, (1948).

である、ある粒子の破碎される確率（選択関数*）と破碎後の産物の粒度分布（分布関数）を導入して多段粉碎に対し次式を導いた。

$$\begin{aligned} P_p(x) &= \int_0^x dP_{p-1}(y) + \int_{y=x}^{x_{\max}} \pi B(x/y) dP_{p-1}(y) \\ &= P_{p-1}(x) + \int_{y=x}^{x_{\max}} \pi B(x/y) dP_{p-1}(y) \end{aligned} \quad (3.1)$$

ここに $P_{p-1}(x)$ は p 段目の粉碎による粒径 x 以下の碎成物の質量分率、 π は各段における任意粒径粒子の破碎される割合、 $B(x/y)$ は粒径 y の粒子が破壊を受けて x 以下の粒子になる割合であり Epstein はこの関数を初期粒径にかかわらず粒度比で定義されたとした。また、 π と $B(x/y)$ の特別な場合に対し、多段粉碎過程の碎成物は実際によく観察される対数正規粒度分布となる傾向にあることを示した。

1953年には Sedlatshek と Bass¹²⁾によって粒度分布の時間的变化を化学分解反応速度式に類似な形であらわすことが試みられた。粒度区間を n 個の微小区間部分に分割し $m_i(t)$ を粉碎時間 t における粒径 $x_{i-1} \sim x_i$ に含まれる質量分率とし、彼らは粉碎機内の粉碎現象が 1 次反応速度の化学反応であらわすことができ、粒子の破碎によって生じた破片は粒度区間のいずれかにはいるが、元の区間にはとどまり得ないほど各区間が充分小さいものと仮定した。すなわち、区間 i 中に存在する粒子の単位時間当たり破碎量は $K_i m_i W$ となる。ここで K_i は破碎速度定数、 W は碎量の全質量である。また、区間 j の粒子が破碎によって単位時間に区間 i に移る質量分率を v_{ij} とすると Eq. (3.2) の関係が得られる。

$$K_j = \sum_{i=j+1}^n v_{ij} \quad (3.2)$$

ここで、

$$v_{ii} = K_i$$

とおく。以上の定義から、各粒度区間について n 個の速度式が成立する。

$$\begin{aligned} \frac{dm_1(t)}{dt} &= -v_{11}m_1(t), \\ \frac{dm_2(t)}{dt} &= v_{21}m_1(t) - v_{22}m_2(t), \\ \frac{dm_i(t)}{dt} &= v_{i1}m_1(t) + v_{i2}m_2(t) + \cdots + v_{i,i-1}m_{i-1}(t) - v_{ii}m_i(t) \\ &= \sum_{j=1}^{i-1} v_{ij}m_j - K_i m_i \end{aligned} \quad (3.3)$$

Eq. (3.3) をマトリックスであらわすと Eq. (3.4) のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{M} &= \mathbf{V} \mathbf{M}, \\ \mathbf{M} &= \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ \vdots \\ m_n \end{pmatrix}, \quad \mathbf{V} = \begin{pmatrix} -v_{11} & & & & 0 \\ v_{21} & -v_{22} & & & \\ \vdots & \vdots & \ddots & & \\ v_{n1} & v_{n2} & \cdots & \cdots & -v_{nn} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.4)$$

*selection function.

12) Sedlatshek, K.; Bass, L.: Powder Metall. Bull., 6 (1953), 148.

速度定数 v_{ij} は Bowdish¹³⁾ および Nijman と de Nie^{14), 15)} らによって実験的に求めようと試みられた。しかしながら、これらの式はあくまでも粉碎現象を1次化学反応に仮定している点に問題があるといえよう。また、Eq. (3.3), Eq. (3.4) はパラメータ v_{ij} が複雑な性質、すなわち粒子が粉碎される確率と碎成物の粒度分布の性質の両方を同時に内包するためにその解析が繁雑になるという問題がある。

1954年に Bass¹⁶⁾ は粉碎過程に対し物質収支の考えを導入し、理論的な観点から微積分方程式を誘導した。この方法は微小粒度区間に存在する物質の量の時間的経過を物質収支から理論的に得たものである。しかし Bass によって導かれた式で用いられた速度定数は選択関数と分布関数とを同時に含んでおり、粉碎機構の解明という点では問題があるものといえる。

1956年には Broadbent と Callcott^{17)~20)} によって Epstein の概念に基いた破碎過程のマトリックス表示法が発表された。Broadbent と Callcott は粉碎が単一破碎の繰り返しから構成されるという仮定から粉碎機内の粒度分布の変化を求める式を提案した。粒度分布を任意の n 個の幾何学的間隔に分割した各区間に存在する質量分率をベクトル量と考える。粉碎前と後の粒度分布をマトリックスであらわしてそれぞれ \mathbf{F} と \mathbf{P} とする。

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_n \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_n \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

区間 j に存在する粒径 x_j の粒子は ω_j という粉碎される確率をもつ。また、粉碎後新しく生じて i 番目にはいってくる粒子の質量分率を b_{ij} とする。 i 番目の区間について物質収支を考えると Eq. (3.6) のようになり、

$$P_i = \sum_{\substack{j=1 \\ i>1}}^{i-1} b_{ij} \omega_j f_j + (1 - \omega_i) f_i \quad (3.6)$$

さらに Eq. (3.6) をマトリックスの形に書き換えると Eq. (3.7) となる。

$$\mathbf{P} = \{\mathbf{B}\Omega + (\mathbf{I} - \Omega)\} \mathbf{F} = \mathbf{DF} \quad (3.7)$$

ここで一般に Ω は選択マトリックス (selection matrix), \mathbf{B} は分布マトリックス (breakage matrix) といわれる。 \mathbf{I} は単位マトリックス, \mathbf{D} は粉碎マトリックスである。

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_1 & & & & 0 \\ b_2 & b_1 & & & \\ \vdots & & \ddots & & \\ b_n & b_{n-1} & \cdots & b_1 & \end{pmatrix}, \quad \Omega = \begin{pmatrix} \omega_1 & & & & 0 \\ \omega_2 & \omega_1 & & & \\ \vdots & & \ddots & & \\ 0 & & & \omega_n & \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Broadbent と Callcott は \mathbf{B} と Ω に適当な関数を定めて検討を行ったが、実際の粉碎現象をあらわすには不充分なものであった。その後 Meloy と Bergstrom²¹⁾ は同様に粉碎プロセスを n 個の

- 13) Bowdish, F.: Trans AMIE, 217 (1960), 194.
- 14) Nijman, J.; de Nie, L. H.: Aufbereitungs technik, 3 (1962), 109.
- 15) Nijman, J.; de Nie, L. H.: ibid., 257.
- 16) Bass, L.: Z. Angew Math. Phys. 5 (1954), 283.
- 17) Broadbent, S. R.; Callcott, T. G.: Phil. Trans. Roy. Soc. London, A249 (1956), 99.
- 18) Broadbent, S. R.; Callcott, T. G.: J. Inst. Fuel London, 29 (1956), 524.
- 19) Broadbent, S. R.; Callcott, T. G.: ibid., 29 (1956), 528.
- 20) Broadbent, S. R.; Callcott, T. G.: ibid., 30 (1957), 13.
- 21) Meloy, T. P.; Bergstrom, B. H.: VII Intern. Mineral. Process. Congress, 19 (1964), New York.

同一破碎の繰り返しにシミュレートできるものと仮定し、Eq. (3.9) を提案した。

$$P_p = D^p F \quad (3.9)$$

ここで p は粉碎時間と共に増大して行く指数である。彼らもまたこの式を用いて実際の粉碎過程をあらわすまでには至らなかった。

Broadbent と Callcott および Meloy と Bergstrom によって考えられた粉碎のプロセスは单一破碎に関しては妥当な式と考えられるが、すべての粉碎現象に対して粉碎過程を全く同一な n 個の破碎に仮定することに問題があった。しかしながらある種の粉碎機、たとえばロールミルやインパクトクラッシャーなどについて適用が可能といえよう。

1962年に Gaudin と Meloy²²⁾ は Bass によって導入された物質収支式を用いて二つの分離した関数で粉碎過程をあらわす方法を発表した。

$$\frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial t \partial x} = -S(x) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \int_{y=x}^{x_{\max}} \frac{\partial P(y, t)}{\partial y} S(y) r \frac{\partial (y-x)^{r-1}}{y^r} dy \quad (3.10)$$

ここに t は粉碎時間、 $\partial P(x, t)/\partial x$ は粉碎時間 t 、微小粒度区間 dx における質量分率、 $S(x)$ は選択関数、 $r(y-x)^{r-1}/y^r$ は Gaudin らが理論的に導いた分布関数である。

同年、Gardner と Austin²³⁾ によって回分式粉碎機に対して Eq. (3.11) の粉碎速度式が提示された。

$$P(x, t) = P(x, 0) + \int_0^t \int_{y=x}^{x_{\max}} \frac{\partial P(y, t)}{\partial y} S(y) B(y, x) dy dt \quad (3.11)$$

ここに $P(y, t)$ は粉碎時間 t における粒径 y 以下の質量分率、 $S(x)$ は選択関数、 $B(y, x)$ は分布関数である。同様な式は純数学的取り扱いによって 1961 年 Filippov²⁴⁾ によって検討されている。

Gardner と Austin は選択関数と分布関数を放射性トレーサー技術を用いて実験的に求め、電子計算機の使用による数値計算によって実験結果と計算結果がよく一致することを報告した。この研究によって装置が決まれば粉碎過程を予測することができることが明らかにされ、またこの回分粉碎方程式は粉碎過程の物理的表示法であることが確認された。

Gardner と Austin の発表した Eq. (3.11) を時間 t について微分すると Eq. (3.12) となる。

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \int_{y=x}^{x_{\max}} \frac{\partial P(y, t)}{\partial y} S(y) B(y, x) dy \quad (3.12)$$

つぎに Eq. (3.12) を粒径 x について微分する。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial t \partial x} &= \int_{y=x}^{x_{\max}} \frac{\partial P(y, t)}{\partial y} S(y) \frac{\partial B(y, x)}{\partial x} dy \\ &\quad - S(x) B(x, x) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \end{aligned} \quad (3.13)$$

ここで $B(x, x)=1$ から Eq. (3.13) は Eq. (3.14) となる。

22) Gaudin, A. M.; Meloy, T. P.: Trans. AIME, 223 (1962), 43.

23) Gardner, R. P.; Austin, L. G.: Proc. 1st European Symp. Zerkleinen, Verlag Chemie, Weinheim (1962), 217.

24) Filippov, A. F.: Theory of Probability and Its Applications, 6 (1961), 275.

$$\frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial t \partial x} = \int_{y=x}^{x_{\max}} \frac{\partial P(y, t)}{\partial y} S(y) \frac{\partial B(y, x)}{\partial x} dy - S(x) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \quad (3.14)$$

この式は $\partial B(y, x)/\partial x = r(y-x)^{r-1}/y^r$ とおくと Gaudin と Meloy の示した Eq. (3.10) と同じになる。また Eq. (3.11) を任意の時間 t_1 と $t_1 + \Delta t$ の間で考えると Eq. (3.15) のようになる。

$$P(x, t_1 + \Delta t) - P(x, t_1) = \int_{t_1}^{t_1 + \Delta t} \int_{y=x}^{x_{\max}} S(y) B(y, x) \frac{\partial P(y, t)}{\partial y} dy dt \quad (3.15)$$

Δt が充分小さなとき、 $\partial P(y, t)/\partial y$ は t について一定とみなせるので Eq. (3.15) から Eq. (3.16) が導かれる。

$$P(x, t_1 + \Delta t) - P(x, t_1) \approx \int_{y=x}^{x_{\max}} S(y) \Delta t B(y, x) \frac{\partial P(y, t)}{\partial y} dy \quad (3.16)$$

ここで $P(x, t_1 + \Delta t) = P_p(x)$, $P(x, t_1) = P_{p-1}(x)$, $S(y) \Delta t = \pi$ とおけば Epstein の提示した多段粉碎方程式 Eq. (3.1) が導かれる。つぎに微小粒度区間に含まれる質量分率を $m_i(t) = [\partial P(x, t)/\partial x] dx$, $m_j(t) = [\partial P(y, t)/\partial y] dy$ とおくことにより Eq. (3.14) は Eq. (3.17) のようになる。

$$\frac{\partial m_i(t)}{\partial t} = \int_{y=x}^{x_{\max}} S(y) \frac{\partial B(y, x)}{\partial x} m_j(t) dx - S(x) m_i(t) \quad (3.17)$$

ここで $[\partial B(y, x)/\partial x] dx = b_{ij}$, $S(x) = S_i$ とおくと Eq. (3.17) は Eq. (3.18) となる。

$$\frac{dm_i(t)}{dt} = \sum_{\substack{j=1 \\ i>1}}^{i-1} S_j b_{ij} m_j(t) - S_i m_i(t) \quad (3.18)$$

ここで $S_j b_{ij} = v_{ij}$ とおくと Sedlatshek と Bass の発表した Eq. (2.3) となる。Eq. (3.18) を t と $t + \Delta t$ の微小時間で考えると近似的に Eq. (3.19) が成立する。

$$\frac{m_i(t + \Delta t) - m_i(t)}{\Delta t} \approx \sum_{\substack{j=1 \\ i>1}}^{i-1} S_j b_{ij} m_j(t) - S_i m_i(t) \quad (3.19)$$

ここで時間間隔 Δt を多段粉碎の 1 ステージと考え、 $S_i \Delta t = \omega_i$ とすると Eq. (3.20) のようになる。

$$m_i(P) = \sum_{\substack{j=1 \\ i>1}}^{i-1} \omega_j b_{ij} m_j(P-1) + m_i(P-1) - \omega_i m_i(P-1) \quad (3.20)$$

ここに $m_i(P)$ は P 段目の粒度区間 i の質量分率である。Eq. (3.20) をマトリックスであらわすと Eq. (3.21) となる。

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_p &= \Omega B \mathbf{P}_{p-1} + (\mathbf{I} - \Omega) \mathbf{P}_{p-1} \\ &= \mathbf{D} \mathbf{P}_{p-1} = \mathbf{D}^p \mathbf{F} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Eq. (3.21) は Broadbent と Callcott および Meloy と Bergstrom の発表したマトリックス式となる。

以上の微積分方程式よりなる粉碎方程式は、ある特殊条件下以外では解析的に解を導くことはできず、計算機を用いて数値計算を行わなければならない*。しかしながらある適当な条件下に

*解析解については田中らの研究²⁵⁾が有名であるがここでは省略する。

25) Nakajima, Y.; Tanaka, T.: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 12 (1973), 23.

おける簡単な解が1965年Reidにより得られた。これをつぎに述べよう。Eq.(3.18)において、最大粒群について

$$S_1 = -\frac{dm_1(t)}{m_1(t)dt} \quad (3.22)$$

とし、選択関数は粉碎時間によらず一定の値をもつものとする。Eq.(3.18)は変形するとEq.(3.23)となる。

$$\frac{d}{dt} [\exp(S_i t) m_i(t)] = \exp(S_i t) \sum_{\substack{j=1 \\ i>1}}^{i-1} b_{ij} S_j m_j(t) \quad (3.23)$$

Eq.(3.23)をtについて積分すると次式が導かれる。

$$m_1(t) = m_1(0) \exp(-S_1 t) \quad (3.24, a)$$

$$m_2(t) = m_2(0) \exp(-S_2 t) + \frac{b_{21} S_1 m_1(0)}{S_2 - S_1} \{ \exp(-S_1 t) - \exp(-S_2 t) \} \quad (3.24, b)$$

$$\begin{aligned} m_3(t) &= m_3(0) \exp(-S_3 t) + \frac{b_{32} S_2 m_2(0)}{S_3 - S_2} \{ \exp(-S_2 t) - \exp(-S_3 t) \} \\ &\quad + \frac{b_{31} S_1 m_1(0)}{S_3 - S_1} \{ \exp(-S_1 t) - \exp(-S_3 t) \} + S_1 S_2 b_{21} b_{32} m_1(0) \\ &\quad \times \left\{ \frac{\exp(-S_1 t)}{(S_3 - S_1)(S_2 - S_1)} - \frac{\exp(-S_2 t)}{(S_3 - S_2)(S_2 - S_1)} + \frac{\exp(-S_3 t)}{(S_3 - S_1)(S_3 - S_2)} \right\} \end{aligned} \quad (3.24, c)$$

$$m_i(t) = \sum_{k=1}^i a_{ki} \exp(-S_k t) \quad (3.25)$$

$$a_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{S_i - S_j} \sum_{k=j}^{i-1} S_k b_{ik} a_{kj}, & i > j \\ -m_i(0) - \sum_{k=1}^{i-1} a_{kj}, & i = j \\ 0, & i < j \end{cases}$$

Eq.(3.18)を最大粒群で積分を行うとEq.(3.26)となる。

$$\ln \frac{m_1(t)}{m_1(0)} = -S_1 t \quad (3.26)$$

Eq.(3.26)は質量変化が1次速度で進行することをあらわし、これはSedlatshekとBassの仮定と同じになる。

ReidあるいはSedlatshekとBassらの仮定には厳密な物理的根拠があるとはいえないが、ボールミルなどの粉碎においてはFig.1²⁶⁾に示すようにReidらの仮定は成立し、粉碎速度に1次の関係が得られ、Reidらの一般解を用いてよいことがわかる。

以上、粉碎速度論の基本式を紹介したが、次回（Ⅱ）では種々の実験系への適用例について述べる予定である。

26) Austin, L. G.; Bagga, P.; Celik, M.: Powder Tech., 28 (1981), 236.

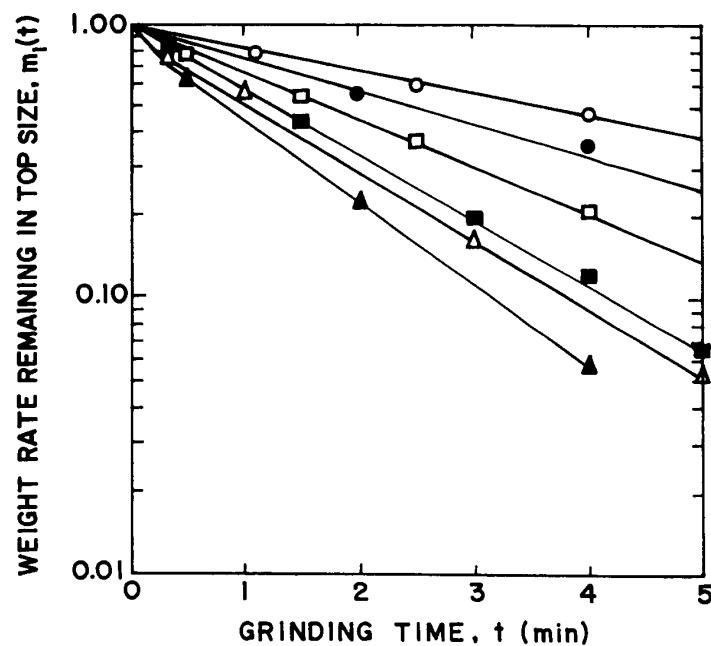


Fig. 1 First-order plots of dry and wet grinding of petroleum coke. \triangle : dry(20×30mesh), \blacktriangle : wet(20×30mesh), \square : dry(50×70mesh), \blacksquare : wet(50×70mesh), \circ : dry(100×140mesh), \bullet : wet(100×140mesh).