粘土—水系の研究 (第1編—8)

泥漿あるいは粘土の前処理が粘性におよぼす影響

素 木 洋 一

(東京工業大学)

Studies on Clay-Water System (I-8)

Effect of Pre-treating of Clay or Slip upon Viscosity

By Yoichi SHIRAKI

緒 言

組成的¹⁾にも膠質的²⁾に見ても極めて複雑な成分から出来ている粘土類は多かれ少なかれイオンを吸着しており³⁾、この存在が又泥漿や練土の諸性質に大きな影響をおよぼしている。更に試料を調製するときの条件がコロイドの粘度を変化さす⁴⁾のみならず、泥漿においても同様である⁵⁾。しかしこれらはいずれも簡単な研究であり、その結果にも疑問の点が多いので、主要部分について更に詳細に研究した。

実験 I: 泥漿調製方法と粘度との関係

泥漿調製時、濃度を一定としても振盪するか攪拌するか等の方法によつて分散度は変化し、従つてその粘度も異なり、一般に一定値を得ることが困難であるといわれている原因もこの点があきらかにされていないことにもよる。更に工業的にも泥漿調製が最も厄介な操作の一つとなつている⁶⁾のも調製方法が絶えず変化しているからである。これらの関係をあきらかにするため数種の泥漿につき攪拌、振盪、放置の操作が粘度におよぼす影響とそれが特にねかしによつて如何に変化してゆくかをしらべ、更に攪拌時間による粘度の変化をも研究した。

(a) 泥漿の攪拌、振盪、放置が粘度に及ぼす影響：
—80 mesh を通つた粘土 3 に対し pH 6.4 の蒸溜水 7 の割合に加える。同一のものを 3 個用意し、泥漿の重量は各 300 gm とした。攪拌には長さ 4 cm、巾 1 cm、厚さ 0.2 cm の竹製プロペラを用い 100 rpm/min とし、振盪には振盪器を用い、振幅 10 cm の上下振動とし 1 分間平均 100 回とした。放置というのは泥漿をそのまま放置したものである。各操作をそれぞれの泥漿について 30 分に行い、直ちに粘度を測定する。ただし放置したものは測定前、20 秒ゆつくり振盪し分散させた。

測定結果の一例を土岐口蛙目粘土について説明する(第 1 図参照)。即ち振盪による方法が粘度最も大き

Fig.1 Effect of type of preparation on flow property of Tokiguchi Ball Clay suspension

(A) Stirred 30 min. (B) Stand 30 min. (C) Shaked 30 min.

く、攪拌がこれに次ぎ、放置の場合が最も小さい。易動度も降伏値もこの順に小さくなってゆく。次に各操作を行つた泥漿を放置し、一定時間後 20 秒分散させて粘度を測定した(第 2 図)。この結果によると振盪と放置を行つたものは放置時間によつて易動度が減少し、 f_B 値がわずかに増加し f_i 値は変化しないが、攪拌を行つたものは放置により粘度はかえつて減少し、降伏値もかなり減少する。この泥漿を更に 7 日ねかしと同様に粘度を測定すると、攪拌したものと放置したものとはほとんど同一となり振盪したものに比較してかなり小さい。

しかし、これらの関係は試料によつていくらか異なつてくるが、根本的には同一と見てよいようである。即ち最初に行つた調製方法がねかした後も影響してくるわけである。

Fig. 2 (A) Effect of ageing on flow property of Tokiguchi Ball clay suspension

(a) Stirred 30 min	a'	after 120 min., ageing
	a''	" 180 " "
	b'	after 60 min. ageing
	b''	" 120 " "
(b) Stand 30 min	b'''	" 180 " "
	b'V	" 240 " "
	b''V	" 300 " "
	c'	after 60 min. ageing
(c) Shaked 30 min	c''	" 120 " "
	c'''	" 180 " "
	c'V	" 240 " "
	c''V	" 300 " "

Fig. 2 (B) (A) Stirred 30 min. and aged 7 days, (B) Stand 30 min. and aged 7 days, (C) Shaked 30 min. and aged 7 days.

次に、攪拌、振盪、放置の三つの調製方法を 30 分間行い、7 日間ねかし、その後三者を 30 分振盪して粘度を測定した。本山木節粘土についての結果を第 3 図に示す。この結果からあきらかなように、ねかした後の調製では粘度を一定とすることは出来ず、初めに取られた調製方法が後々までも影響してくることである。この原因は実験時にも観察されたようにミセル間の分子引力のみならず、巨大ミセルの引力も変化する、即ち粒子群の構造組織と関連性をもつてくるものである。

(b) 攪拌時間が粘度におよぼす影響：—泥漿の攪拌時間は粘度に大きな影響をおよぼし⁶⁾、特に銑込み泥漿を調製する際には注意を要す⁷⁾。特に攪拌の速度が極めて大きいと短時間に易動度が 2 倍以上も増加し、降伏値は 1/4 以上も低下する⁸⁾。これらの差異は粘土粒子の形態、大きさ、表面の特性並びに粒子のもつ表面の張力によると見られている。攪拌時間による粘度の変化は、機械的分散による水の滲透を助け、その結果二次粒子が一次粒子へと移行し、同時に水膜の形成が容易になり、粘土粒子のもつ異なつた電荷と相

まつて巨大ミセルが再成され、自由水がその間隙におし込められ、従つて粘性の変化をきたすと考えられる。諸性質の異なる粘土で濃度の異なる泥漿をつくり、攪拌時間を増加してゆき、この間の粘性の変化を追求

Fig. 3 Effect of type of preparation on flow property of Honyama plastic clay suspension

(A') Stirred 30 min. → aged 7 days → Shaked 30 min.
 (B') Stand " " → " " " → " " "
 (C') Shaked " " → " " " → " " "

Fig. 4 Effect of time of stirring on flow property of Iga-Shimagahara white (left) and Black (right) plastic clay

White Plastic Clay

Conc.		
15 %	1)	Stirred 5 min
	2)	" 7 "
	3)	" 15 "
	4)	" 30 "
	5)	" 90 "
20 %	1)	Stirred 5 min
	2)	" 15 "
	3)	" 30 "
	4)	" 50 "
	5)	" 70 "
	6)	" 180 "
	7)	" 350 "
30 %	1)	Stirred 10 min
	2)	" 40 "
	3)	" 60 "
	4)	" 90 "
35 %	1)	Stirred 20 min
	2)	" 80 "
	3)	" 1700 "

Black Plastic Clay

Conc.		
20 %	1)	Stirred 2 min
	2)	" 5 "
	3)	" 10 "
	4)	" 20 "
	5)	" 30 "
	6)	" 60 "
	7)	" 360 "
30 %	1)	Stirred 3 min
	2)	" 17 "
	3)	" 30 "
	4)	" 40 "
	5)	" 60 "
	6)	" 90 "
	7)	" 120 "
	8)	" 300 "
35 %	1)	Stirred 3 min
	2)	" 30 "
	3)	" 60 "
	4)	" 200 "
40 %	1)	Stirred 20 min
	2)	" 60 "
	3)	" 80 "
	4)	" 100 "
	5)	" 300 "

して上述の推定を確めた。実験結果の一部を第4図に示す。これらの測定結果と後編に示す諸研究から見ると、粒子の形態、大きさ、吸着塩類以外に他の要素の方が大きな役割を示していることが分る。即ち水和というよりも、むしろ巨大ミセル間に吸蔵される水の量ということが考えられるわけである。もし、粘度の増加を測定することによつて水和度を推定しようという考え方⁹⁾は少なくとも粘土の場合ではかなり無理なよう

に見える。また、Garrison⁵⁾の実験が示すようにに攪拌時間による粘度増加率が濃度の大きなもの程大きいという結論も、多数の粘土について実験して見れば正当な結論とはいえないことになる。

実験 II: 粘土の水洗等の処理が泥漿の粘性に

およぼす影響

粘土類は水洗いによつて吸着されている塩類を流出

し、そのために粘性が変化する¹⁰⁾。Rieke¹¹⁾は粘土に対して SO_4 イオンが著しい凝固作用を示すことを見、Sembach¹²⁾は水洗いによつてアルカリイオンも溶出することを見ている。Tscheischwili¹⁰⁾も述べているように、これらのイオンが水洗いによつてどれだけ除去できるかが問題である。電気透析を行うと1ヶ月位で液の pH が3程度まで下ることが知られているので、この場合は交換性塩基までが除去られて H-粘土となると考えられる。粘土類では水洗いのみによつて除去できるイオンは Ca^{++} , SO_4^{--} が主で、 Na^+ や K^+ は微量である³⁾が、アルカリイオンは粘性に著しい影響をおよぼすものである¹⁰⁾から微量ということは問題にならない。また Pfefferkorn¹³⁾によると腐植酸は可塑性に影響をおよぼさないが、粘性に対しては不明である。

本研究では、試料 500 g をとり、これに 2 l の蒸溜水 (pH=6.4) を加え、1時間攪拌器で攪拌し、上澄

液を濾過し、更に同様の操作を合計4回行う。水洗いの度に分散が進み、濾過は困難となつてゆく。濾過した試料を気乾し、更に 75°C 以内で3日間乾燥し、粉碎し 80 mesh を通す。この試料で泥漿をつくる。有機物の処理には 6% H_2O_2 を用い、試料 500 g に対し4倍量の H_2O_2 水を加え、1時間攪拌し、1日放置して有機物を分解さす。この場合 H_2O_2 のために粘土は凝固して沈降するのが見られる。上澄液を除去、更に同じ操作を行い、上澄液を除去後、前記の方法で水洗し同様にして粉碎試料をつくる。(この場合の有機物の分解程度については後編に示す。) このようにして作つた粘土で泥漿をつくる。調製には30分攪拌を行う。腐植は勿論粘土と結合して複合体をつくるものである¹⁵⁾。しかもこの結合に対しては Ca が結合体となり、腐植自体の塩基交換性は大きく保護コロイドとして結合した場合、粘土の性質を大きく左右するので、これが H_2O_2 処理によつて単に腐植酸のみならず複合

Fig. 5 Effect of treating method on flow property of clay suspension

体に吸着されている塩類も溶出されることは想像される(後編に示す)。

実験結果を第5図に示す。

伊賀黒木節粘土 30% 泥漿は、原土、水洗、 H_2O_2 処理の順に粘度が低下していく。即ち、水洗によつて、あきらかに酸性を示すか又は凝固の原因となる塩類や水溶性酸化物等が分離すると考えられる。 H_2O_2 処理では上部限降伏値が(一)になるところから見て、腐植酸粘土複合体として存在していたコロイド部分が分離され、粗粒が粘着性を失い裸の粒子となつて、これが先に流出してしまうと考えられる。易動度は原土、 H_2O_2 処理および水洗の順となり差は少ないが、ビンガム降伏値は原土が著しく大きく H_2O_2 処理が著しく小さい。原土、 H_2O_2 処理の泥漿を1年9ヶ月間ねかしたものは粘度が増加するが易動度の変化は少い。本山木節粘土では三者の差が大きく、この場合前者と異なり粘度は原土、 H_2O_2 処理および水洗の順となる。両者の比較から見ても腐植酸の粘度におよぼす影響は粘土の種類によつて異なることが明白である。生田木節粘土、土岐口蛙目粘土、朝鮮カオリンも程度の差はあるが水洗によつて粘度が低下するのが見られる。

以上のごとく、水洗は粘度を低下させるが、易動度や降伏値の変化には規則性が認められない。また、 H_2O_2

処理は実験試料が少ないのではつきりはいえないが、原土中の腐植酸は凝固作用も分散作用も行うことが分る。しかしこれは腐植酸自体の性質か、あるいは腐植酸粘土複合体の性質かは不明である。

実験 III: 低温煅焼粘土泥漿の粘性及びねかしによる粘性の変化

可塑性の大きい粘土を低温で煅焼して使用することは工業的に用いられており¹⁴⁾、煅焼温度による粘土の脱水¹⁵⁾、収縮等¹⁶⁾も研究されている。他方、低温煅焼された粘土が再水和を行い、原土と同じ性質にもどり得ることも実験的に知られている¹⁷⁾。更に鑄込み泥漿としての坏土を調製する際、粘土の一部を脱水の終らぬ程度に煅焼して用いる時は石膏の吸水速度を増し、作用を容易にする¹⁸⁾。しかし、煅焼粘土泥漿の粘性に関する研究は見られない。

各温度で1時間煅焼した原料で泥漿をつくり粘度を測定し、更に約2年間ねかし、その間の粘度変化を時間的に測定し、原土泥漿の粘度にどれ程接近するかを調べ水和の程度を推定した。実験結果の一例を土岐口蛙目粘土 30% 泥漿で示す。第6図はそのうちの主なるものである。200°煅焼のものは粘度が原土より幾分大きくなり、300°に至つてこれが急激に低下し可塑性

Fig. 6 Effect of calcination of Tokiguchi Ball clay on flow property of its suspension

A ₁	Calcined	200°C
B ₁	"	300 "
C ₁	"	400 "
D ₁	"	450 "
E ₁	"	500 "

A ₂ ~E ₂	aged	1 day
A ₃ ~E ₃	"	6 days
A ₄ ~E ₄	"	10 "
A ₅ ~E ₅	"	47 "
A ₆ ~E ₆	"	20 Months

流を示さなくなる。しかしこの温度までは易動度の変化が少くほとんど一定である。400°で全く可塑性を失い粒子は不活性となり、下部限界降伏値が(－)になる。即ち粗粒をつむコロイド部分が単独の粘着性を失った粒子となる。しかしこの温度ではまだ脱水は完了しない。1日ねかすと300°煨焼物は可塑性流を示すに至り、易動度は増加する。200°煨焼物では逆に小さくなる。400°以上のものではほとんど同じである。ねかし日数が増加してゆくと粘性はいずれも増加の傾向を示す。1年8月ねかしたものでは400°～500°焼成物でも相当の可塑性が現れ、ビンガム降伏値は300°煨焼物約47日ねかしのものと大体等しくなる。200°煨焼物は原土に比較してビンガム降伏値ははるかに大きくなり易動度も増加する。これを原土に比較すると粘度の増加ははるかに大きくなっている。即ち500°煨焼物でも1年8ヶ月ねかすと粘度は原土に還元する。粒子の沈降状態を見ると水との分離がねかし日数増加に従って消失する。本山木節は200°煨焼で既に可塑性流を示さなくなり、1年8ヶ月後でも原土に還元しない。このように粘土の種類によつて非常に異ってくる。

結 論

i) 泥漿を調製する際、振盪を行つたものが最も大きな粘性を示し、攪拌がこれに次ぎ、放置の場合が最も小さい。ねかした後もこの関係が保たれる。

ii) 調製方法を変えた泥漿を一定期間放置し、同一条件で分散させても粘土は同一とはならず最初の調製方法に影響される。

iii) 泥漿の攪拌時間が長くなると粘性は一般に増加するが、濃度が小さいとかえつて減少する場合がある。泥漿濃度が大きくなると増加率も増加するが、可塑性の小さいものではほとんど変化がない。しかし例外も認められる。

iv) 原土を水洗すると泥漿の粘性は低下する。 H_2O_2 処理も同様である。

v) 原土を低温煨焼すると泥漿の粘性は低下するが、その程度は粘土によつて異なる。また、長期間ねかすと原土と似た状態の粘性を示すが、これも粘土によつて異なる。

文 献

- 1) a) R. Rieke, *Ber. D.K.G.*, **21**, 201～206, (1940)
- b) R. K. Schofield, *Trans. B. C. S.*, **39**, 147～161 (1940)
- 2) W. W. Meyer, *Jour. Res. Bur. Stands.*, **13**, (1934)

- 3) G. Keppeler u. H. Gotthardt, *Spr.*, **48**, 883～887 (1931)
- 4) W. Ostwald, *Trans. Faraday Soc.*, **9**, 34～46 (1913)
- 5) A. D. Grrrison, K. C. Ten Brink and P. B. Elkin, *Trans. Amer. Inst. Min & Metall. Eng.*, **136**, 195～205 (1940)
- 6) W. Dayer, *Jour. A. C. S.*, **18**, 201～203 (1935)
- 7) C. P. Stotler, *Ceram. Ind.*, **24**, 358 (1935)
- 8) W. K. Lewis, L. Squires, and W. I. Thompson, *Trans. Amer. Inst. Min. & Metall. Eng.*, **114**, 38～52 (1935)
- 9) 川村一水, 土壤化学, 岩波講座, 昭7, p. 65
- 10) R. Rieke u. L. Tscheischwili, *Ber. D.K.G.*, **17**, 1～46 (1936)
- 11) R. Rieke, *Spr.*, 709 (1910)
- 12) E. Sembach, *Ber. D.K.G.*, **5**, 225～255 (1924)
- 13) K. Pfefferkorn, *Spr.*, **11**, 183～184 (1925)
- 14) R. Rieke u. J. Naumann, *Ber. D.K.G.*, **15**, 127～139 (1934)
- 15) H. Fréchette and J. G. Phillips, *Jour. A. C. S.*, **12**, 153～161 (1929)
- 16) R. K. Hursh, *Trans. A. C. S.*, **14**, 811 (1912)
- 17) H. Jung, *Chemie d. Erde*, **7**, 113～120 (1932)
- 18) H. G. Schurecht, *Jour. A. C. S.*, **5**, 928～936 (1922)

〔附記〕 これら一連の研究は文部省科学研究費によつてなされたものである。厚く感謝す。

(8/13/51 受附)

手 取 玉 石

(旧称安宅玉石)

ポットミル }
チューブミル } 用 珪石ボール
トロシメル }

採 取 販 賣

手取石採取協同組合

金沢市西堀川町 149

電話金沢3局 3054番

貯石場 石川県能美郡根上町

北陸鉄道線 福岡駅