るいは以上にあるかによって、凝結時間、短期強度の発現、遊離 CaO の存在、練り殺しの難易性などの水和特性は、全く相反する性質を示す。

(3) これらの現象は水和直後の C_4AH_{13} 、水和物と $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、ゲルとの存在する量的バランスによって決まり、 C_4AH_{13} の α 、 β の変態による差異ではない。

(4) 最適混合比以下、以上にかかわらず、混練当初のこわばり現象は、反応式 (1) に示した C_4AH_{13} の生成によるが、その比以上の場合 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合量とともに C_4AH_{13} の増加を意味するものではない。

(5) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 35 部以上から混練によって反応式 (2) に示すように、急速にしかも容易に C_4AH_{13} から C_3AH_6 に転化するためである。しかし、大過剰混合した場合、この反応は化学平衡より起こりにくいので再び C_4AH_{13} の生成が顕著になる。

(6) $\text{A.C.}-\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系硬化体の強度低下も混合する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量によって異なる。最適混合比以下では強度低下が起こり、これは焼成 MgO を用いて防止することができる。他方、その比以上では転化しても 60 日材令でほとんど強度低下が起こりにくい混合比がある。この理由は上に述べた (5) に起因する。

謝 辞 本研究は日本大学理工学部助教授、宮川継男氏、及び小野田セメント(株)中央研究所、下田正雄氏の御指導、御援助によって行いましたので、ここで感謝の意を表します。

文 献

- 1) 露木尚光, 笠井順一, 窯協, **78**, 39-45 (1970).
- 2) 菅野雅史, 池島敏二, 笠井順一, 石膏と石灰, [117], 60-64 (1972).
- 3) 露木尚光, 菅野雅史, 伊藤辰雄, 笠井順一, 窯協, **86**, 277-84 (1978).
- 4) 久 修, 露木尚光, 笠井順一, 窯協, **87**, 400-04 (1979).

- 5) 窯業協会編, “窯業工学ハンドブック”, 技報堂 (1973) p. 1524-25.
- 6) 例えば, 露木尚光, 須藤智義, 宮川継男, 笠井順一, 日化, **1974**, 2063-69.
- 7) 露木尚光, 笠井順一, 第5回セメント・コンクリート研究討論会講演要旨 (1978) p. 19-20.
- 8) H.F.W. Taylor, “The Chem. of Cement, Vol. 1”, Academic Press, London & New York (1964) p. 240-43, 273-75.
- 9) 小出重明, 窯協, **69**, C 43-51 (1961).
- 10) 三島清敬, 窯協セメント部会, セメント基礎化学討論会資料 “第2回セメントの水和の問題”, p. 43-55.
- 11) H.G. Midgley, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **66**, 161-87 (1967).
- 12) E.P. Flint and L.S. Wells, *J. Research NBS*, **33**, 471-78 (1944).
- 13) W. Dosch and H. zur Strassen, *Zement-Kalk-Gips*, **18**, 233-37 (1965).
- 14) F.G. Buttler, H.S. Dent Glasser and H.F.W. Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 121-26 (1959).
- 15) H.E. Schwiete and U. Ludwig, Part II, Hydration of Cements, Vol. II, Proc. of the 5th Inter. Symp. on the Chem. of Cement, Tokyo (1968) p. 37-67.
- 16) A.J. Majumdar and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 434-42 (1956).
- 17) 藤田一美, 松田恵三, 香山 勲, 窯協, **83**, 586-88 (1975).
- 18) 藤田一美, 松田恵三, 香山 勲, 窯協, **84**, 520-22 (1976).
- 19) 藤田一美, 柳原邦彦, 川津 仁, 香山 勲, 窯協, **86**, 39-41 (1978).
- 20) F.E. Jones, “Chem. of Cement, Vol. I”, Proc. of the 4th Inter. Symp., Washington (1960) p. 204-29.
- 21) F.E. Jones and M.H. Roberts, Building Research Current Papers, Research Series 1 (1962).
- 22) R.B. Peppler and L.S. Wells, *J. Research NBS*, **52**, 75-92 (1954).
- 23) L.S. Wells, W.F. Clarke and H.F. McMurdie, *J. Research NBS*, **30**, 367-406 (1943).
- 24) R. Kelly, *Can. J. Chem.*, **38**, 1218-26 (1960).
- 25) 秋山桂一, 石膏と石灰, [136], 110-19 (1975).
- 26) G. Sadran and B. Cottin, Part II, Hydration of Cements, Vol. II, Proc. of the 5th Inter. Symp. on the Chem. of Cement, Tokyo (1968) p. 84-91.

論文・Paper

粘土の乾式精製工程における ケイ酸エステルの粉砕助剤効果

林 剛・井上 章*・荻原通弘**・大津賀 望***

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科
* (株) 勝光山鉱業所
** 日本サーファクタント工業 (株)
*** 長岡技術科学大学 材料開発工学課程)

土状で産出する粘土原料は粒子の凝集、付着現象を生じやすく、また含有水分がこれらの現象に

強い影響を与えるために乾式操作による精製が一般に困難である。しかしケイ酸エステルを粉碎助剤として添加した場合にこのような現象が抑制され、粒子が分散状態となって粉碎が促進され、かつ分級効率が向上することをロウ石の乾式精製実験によって明らかにした。ケイ酸エステルは水分と反応してアルコールを生成し、また部分加水分解物が粘土粒子表面に吸着しては水性を与える作用を有する。テトラエチルシリケートとテトラ *n*-ブチルシリケートについて、それぞれの粉碎工程における助剤効果を粉碎物の比表面積から、また分級工程における助剤効果を微細粒製品の比表面積、粒度分布、化学組成及び鉱物組成から検討した。更に微細粒製品の収率と精製状態に対し、粉碎の進行状態と助剤添加量及びその加水分解速度などが相互に与える影響について考えた。

(1979年4月24日受付)

Effect of Grinding Aid of Alkyl Silicate on Dry Refining Process of Clay Materials

Tsuyoshi HAYASHI, Akira INOUE*, Michihiro OGIHARA** and Nozomu ÔTSUKA***

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku 152

* Shokozan Mining Ind. Co., Ltd., Chūō-ku 104

** Nihon Surfactant Ind. Co., Ltd., Itabashi-ku 174

*** Department of Materials Science and Technology, Technological University of Nagaoka, Nagaoka-shi 949-54

It was found that the alkyl silicates such as tetra *n*-butyl silicate and ethyl silicate work effectively as a grinding aid and a classifying aid for the dry refinement of the clayey Rōseki. Usually, it is difficult to refine clay raw materials into a high grade substance, since the clay particles with water cause the agglomeration and the adhesion in the refining processes. The alkyl silicate reacts with the free water in the clay raw materials, resulting in forming the alcohol and decreasing the influences by the water. Also the substances partially hydrolyzed alkyl silicate are chemisorbed on the surface of the clay particles, resulting in giving rise to the water-repellent property to the clay particles.

By the addition of the alkyl silicate into the raw feed for grinding, its grinding by the ball mill and its dry classifying were made possible. The amount of the fine particles obtained by classifying was increased and the refined state of them was improved when a pulverizer with high grinding ability was used. In the refined product, pyrophyllite with a small amount of diasporite was concentrated by the large amount of removal of quartz during the process of classifying.

The added amount of the alkyl silicate must be of the suitable quantity to the total surface area of particles formed by grinding, since the deficiency or the excess of the additive causes the re-agglomeration of particles, resulting in lowering the quality of the fine particles refined. The effect of grinding aid of the alkyl silicate weakens when its rate of hydrolysis is too high. So that tetra *n*-butyl silicate is better than ethyl silicate for use for the grinding aid because the rate of hydrolysis for ethyl silicate is rather high.

[Received April 24, 1979]

Key-words: Grinding aid, Classifying aid, Dry refining process, Clay raw materials, Pyrophyllite, Rōseki, Alkyl silicate, Butyl silicate

1. 緒 言

一般に粉体素材として使用される粘土製品が乾式操作によって効率よく精製できると、これまでの水漉法と比べ、用水の確保や精製物の乾燥が不要となるなど、工場立地や工程設備条件において有利な点の多いことが知られている。しかし、かなり限定された粘土原鉱や用途に対してのみ採用されているように、乾式精製法ではこれまで微細粒製品の品質や粉碎・分級装置の稼動効率を維

持することしばしば困難を伴っている。これらの原因の一つは微細な粘土粒子が凝集及び付着現象を生じやすく、更に粘土中の遊離水分がこのような現象に強い影響を与えるためであると考えられている^{1)~3)}。したがって乾式精製の各工程では粘土粒子の分散状態を向上させることが重要な問題であり、装置の選定とともに有効な分散剤を見いだすことが必要とされている。

いわゆる 粉碎助剤^{4),5)}の研究は、セメントクリンカ

一^(6)~12)や石灰石^{13),14)}についてはかなり進められており、極性有機物質を主体としたものの一部は既に実用に供されている。これに対して、粘土処理用の添加剤は、精製品が従来の湿式精製品と同様な用途に使用する際にも悪影響のないことへの要望が強い点もあり、ほとんど実用に至っていない。少なくとも粘土原料用の添加剤としては組成にほとんど変化を与えず、精製品の水系での分散に障害のないことが必要である。このような目的に沿うものの一つとして、水と反応してアルコールを生成し、同時に親水性を示す素材表面や金属表面をそれぞれ弱くは水化する性質を有する一群の金属アルコキシドが適当すると考えられる^{15)~17)}。本研究では、このうちのケイ酸エステルについて、これらが粘土原料の乾式精製における助剤として作用することを土状で産出するロウ石の粉碎・分級実験を通して明らかにした。

2. 実 験

2.1 試 料

実験に供したロウ石原鉱は(株)勝光山鉱業所の梵天山鉱山(長野県更埴市大字八幡字芝山内)に産出し、主成分のパイロフィライトと石英に少量の赤鉄鉱、カッ鉄鉱、ダイアスポア、金紅石などが付随している。鉱石には図1のような無数の細孔が存在し、またパイロフィライトは図2のような板状粒子の集合体として生成し、その表面には微細な凹凸が認められる。これらの状況はち密な塊状で産出する通常のロウ石の場合とやや異なっており、2次的に酸性溶脱作用を受けたためと思われる¹⁸⁾。この原鉱は土状を呈しており、非常に破碎しやすい一方で、凝集、付着性が大きい特徴を有する。鉱石中の石英はしばしば2 mm以下の集合体として存在しており、各粒子は図3のように両錐形の自形をとっていることが多い。実験には主に南鉱床の鉄化合物の比較的小な

Fig. 1. Electron microphotograph of micro pores formed in the Rōseki ore (fractured surface).

Fig. 2. Electron microphotograph of pyrophyllite particles in the Rōseki ore.

Fig. 3. Electron microphotograph of quartz aggregates formed in the Rōseki ore.

いものを使用した。露天採掘したものを遊離水分 0.5% 以下となるように天日乾燥し、更に大きい塊をハンマーで軽く打砕して数 cm 以下とした。これらを全体に混合した後、20 kg ずつプラスチック製布袋に詰めそれぞれの粉碎実験試料とした。

2.2 粉碎及び分級

粉碎実験はボールミル 2 種類と微粉碎機を用いて行い、それぞれにおける粉碎物の付着状態を観察し、また粉碎の進行状態を比表面積値から検討した。粉碎助剤は全量を一度に添加した。磁製ボールミル(長さ 225 mm, 容積 7.3 l)をミル A とし、砕料 3 kg, 磁製ボール 3 kg (平均半径 14.1 mm, 112 個), 回転数 56 rpm の条件で操作した。なお、使用した砕料はミル B で 20 分間粉碎後 1 mm ふるいを通過したものである。ミル B は簡易土木工事に市販されているコンクリートミキサー(容積 124 l)を図4のように入口を細め中心軸を水平に回転できるように改良したものであり、砕料 20 kg, 玉石 29 kg (173 個, 平均半径 24.5 mm), 回転数 35 rpm の条件で操作した。これはコンカルボールミル¹⁹⁾と類似

Fig. 4. Ball mill B, —A concrete mixer with three fastened stirring plates, 360 mm×115 mm, improved for laboratory experiment.

し、ほぼ同じ大きさのボールを使用した点と、内部に固定された三板の邪魔板 (360×115 mm) によってボールの落下衝撃が大きくなっている点が異なっている。なおミル B の粉碎物を分級機にかける場合には 1 mm ふるいを通過したものをを用いた。1 時間以上粉碎したものは 1 mm ふるいを全通する。微粉碎機 (宝和機械工業製、マイクロマイザー²⁰⁾) は給鉱速度が一定 (100 kg/9 min) で、2 段のランナーによって衝撃粉碎と衝撃摩砕が行われ、微細化された粒子から機外に運ばれる機構をとっている。砕料はあらかじめミル B で 20 分間粉碎助剤と粉碎混合した後供給した。

分級機は自由渦型遠心力式微粉風力分級機 (安川電機製作所製、マイクロプレックス 132 MPL^{21), 22)}) を使用した。これは振動フィーダーによって粉碎物を供給し、粗粒ウォームによって粗粒を排出し、バッグフィルターで微粉を捕集する。粉碎物 20 kg がホッパーから落下するのに要した時間は 10 分から 20 分であった。分級工程における助剤の効果は、粗粒排出孔への粒子の付着状態の観察、及び微細粒分の比表面積、粒度分布、鉱物組成、化学組成などから評価した。

2.3 比表面積及び粒度の測定

粉碎物及び分級後の微細粒分の比表面積は主として水渡らの装置²³⁾を用いた空気透過法によって測定した。一部の試料については、200°C で 2 時間 N_2 気流中で加熱処理した後、 N_2 ガス吸着による BET 法で測定した。粒度分布は、粗粒部分を水流を用いてふるい分析し、微細粒部分をアンドレアゼンピペット法によって測定した。後者の測定用懸濁液は解こう剤としてピロリン酸ソーダを使用し、家庭用ミキサーで 2 分間かくはんして調製した。

2.4 化学分析

分級後の微細粒分の主成分である SiO_2 と Al_2O_3 の組成を主として EDDT 分光結晶を用いてけい光 X 線分析により定量した。また原鉱及び一部の微細粒分について、 SiO_2 を重量分析及比色分析により、 Al_2O_3 をキレート滴定により、 TiO_2 と Fe_2O_3 を比色分析により、 Na_2O と K_2O を蛍光分析によりそれぞれ定量した。

2.5 粉碎助剤

市販のテトラエチルシリケート、 $(C_2H_5O)_4Si$ (以後 ES と略す) 及び ES と *n*-ブチルアルコールとのアルコール交換反応²⁴⁾ によって合成したテトラ *n*-ブチルシリケート、 $(n-C_4H_9O)_4Si$ (TBS と略す) をそれぞれ粉碎助剤として使用した。ES には一部重合物が含有されており、TBS にも一部重合物が生成している。また TBS は合成触媒として ES に対して 0.5 wt% 添加したテトライソプロピルチタネートを分離せずに使用した。

ES と TBS はいずれも添加しやすい液体であり、不純物を含まないそれぞれの沸点は 165.5°C 及び 275°C である²⁵⁾。また加水分解によるゲル化速度は ES の方が TBS と比べてかなり速い^{26), 27)}。ケイ酸塩に対するシラン化合物の作用は一般にオルガノクロシランの方がケイ酸エステルよりも強く、表面のシラノール基と直接に反応する²⁸⁾。しかしこれらは塩化水素を副成するために粉碎助剤として不適当である。これに対して、ケイ酸エステルの、特に ES は従来から耐火物や鑄物砂の接着剤、あるいははっ水化剤などとして使用されている^{16), 17), 29)}。

3. 結 果

3.1 ボールミルによる粉碎と助剤の効果

ミル A による粉碎時間と粉碎物の比表面積との関係を図 5 に示した。助剤無添加条件では砕料が 2 時間以内にミル内壁に全量付着し、それをかき落して粉碎を継続させても再び全量が付着した。TBS を添加すると砕料の付着現象が低下し、粉碎が進行している。添加量 1% と 2% の条件は助剤をあらかじめボールを含めて砕料と V 型混合機で混合したものであるが、1% 添加の方が粉碎物の比表面積が 20000 cm²/g 以上に達する時間が短い。ES についても比表面積を増大させる粉碎助剤作用が認められる。しかし 0.5% 添加量では ES の方が TBS の場合より、砕料が全部付着するまでの持久時間が短い。

ミル B (図 4) による粉碎時間と粉碎物及び微細粒分それぞれの比表面積との関係を図 6 に示した。助剤無添加では 60 分粉碎時点でミル内壁及び粉碎媒体へ粘土の付着が生じ、また粉碎物は分級機の粗粒かき出孔をししばり閉そくさせた。なお分級機がこのような状態になった時には運転を中断し、付着物を払落した後継続する処置をとった。120 分粉碎物はほとんど分級不能であり、ま

た 180 分粉碎時点では粉碎物のかなりの量がミル内壁に付着した。これに対して、TBS 0.5% 添加条件では 180

Fig. 5. Relation between time for grinding by the ball mill A and specific surface area (by the air permeability method) of ground matter.

*: All amount of ground matter is adhered on inner wall of the mill. TBS: Tetra *n*-butyl silicate, ES: Ethyl silicate.

Fig. 6. Effect of time for grinding by the ball mill B on specific surface area (by the air permeability method) of ground matter and fine particle product classified.

Values in parentheses mean specific surface area obtained by the adsorption of nitrogen. TBS: Tetra *n*-butyl silicate, ES: Ethyl silicate.

分時点で若干ミル内に付着する程度であり、分級機はこの時点までの粉碎物についてすべて中断することなく運転できた。粉碎物の比表面積は TBS 添加の場合が無添加の場合と比べて常に大きい。またそれぞれの比表面積は粉碎時間の経過とともに増大するが、助剤添加条件の 180 分粉碎物は 120 分時点のものより低下している。微細粒分では助剤の有無による比表面積値の差が大きくなっており、助剤添加条件で 120 分粉碎したものは約 50000 cm²/g の最大比表面積を有している。また、助剤無添加条件の 20 分と 60 分粉碎のものでは空気透過法による比表面積値と N₂ 吸着法の測定値のそれぞれの大きさが逆転していることが認められる。更に助剤添加、180 分粉碎条件のものでは空気透過法の値が最小であるのに対して、N₂ 吸着法の値は 120 分粉碎のものよりやや小さい程度である。

図 7 に示したように、粉碎時間が長くなると微細粒分

Fig. 7. Relations of time for grinding by the ball mill B to amount of fine particles obtained by classifying, and to molar ratio of SiO₂ to Al₂O₃ of fine particles. ES: Ethyl silicate, TBS: Tetra *n*-butyl silicate.

Table 1. Chemical analysis of the Rōseki ore and fine particle parts classified by air after dry grinding.

	(1)	(2)	(3)
SiO₂	76.97	66.31	67.28
Al₂O₃	16.11	24.52	29.90
Fe₂O₃	0.60	0.33	0.62
TiO₂	1.07	0.97	0.50
Na₂O	0.06	0.09	0.10
K₂O	0.04	0.13	0.11
Ig. loss	4.93	6.96	0.67*
Total	99.78	99.31	99.18
[SiO₂]/[Al₂O₃]	8.107	4.589	3.818

(1), rōseki ore at Bonten-yama mine.

(2), fine particle parts classified after grinding for 20 minutes by the ball mill B (Fig. 4) without grinding aid.

(3), fine particle parts classified after grinding for 120 minutes by the ball mill B with 0.5 wt% of tetra *n*-butyl orthosilicate.

*, Sample was fired at 700°C for 1 hour prior to analysis.

の収率が增大し、TBS 添加、180 分粉碎条件では三十数%を越えている。同図において、微細粒分の SiO_2 成分の Al_2O_3 成分に対するモル比は TBS 添加条件では、180 分粉碎物の 4.4 を除いていずれもパイロフィライトの組成比である 4 以下である。またこれらのうちで 120 分粉碎のものが最小値を示している。これに対して、助剤無添加条件の 20 分と 60 分粉碎物では、微細粒分の収率が助剤添加条件のそれぞれと比べてあまり変わらないのに対して、その $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 値はかなり大きい。

表 1 に助剤無添加、180 分粉碎物（原鉱）、助剤無添加、20 分粉碎物の微細粒分及び TBS 0.5% 添加、120 分粉碎物の微細粒分、それぞれの化学組成を示した。原鉱と比べて微細粒分ではいずれも Al_2O_3 が増加し、また微量成分の Na_2O と K_2O も濃縮している。 TiO_2 と Fe_2O_3 の分離あるいは濃縮は粉碎の進行と分級状態によってそれぞれ異なるように見られる。図 8 に示すように、TBS 0.5% 添加条件の微細粒分では助剤無添加の場合より石英が一段と分離されており、パイロフィライトが濃縮している。また 120 分粉碎時点までは石英の分離状態が向上し、180 分では再び低下することが認められる。

このようなミル B による粉碎物の微細粒分の粒度構成は図 9-1 のように、助剤無添加で 20 分粉碎のものが $10\mu\text{m}$ 以下が 85.5% であるのに対して、TBS 0.5% 添加条件では 180 分の場合を除いていずれも 99% が

$10\mu\text{m}$ 以下にカットされている。 $2\mu\text{m}$ 以下の部分は 120 分粉碎条件が最も多い。一方、これらの粗粒分の粒度構成は図 9-2 のように、助剤無添加、20 分粉碎条件では $3\mu\text{m}$ 以下の微粒子を二十数%含有し、平均粒径は約 $90\mu\text{m}$ である。助剤添加条件では 180 分粉碎物を除いて、ほとんどが $3\mu\text{m}$ 以下の微粒子を 18% 程度含有し、また平均粒径は粉碎時間が長い順に小さくなっている。

図 10 に TBS の添加量を変えてそれぞれ 120 分粉碎した場合の微細粒分の収率とその比表面積を示した。

助剤添加量 0.25% までは分級機の粗粒かき出孔の閉そくがしばしば生じた。収率は TBS 添加量の増加とともに増大し、0.5% 添加で 26.2%，また 0.75% 添加で 28.6% となっている。これに対して、比表面積は添加量 0.5% までは添加量とともに増加し、0.75% では再び低下している。これらの微細粒分の $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 値は図 11 に示したように、助剤添加量が 0.1% から 0.5% まで増加するとそれぞれ 4.20 から 3.87 まで減少しており、0.75% では再び 3.94 へ増加している。しかもこれらの化学成分の変化はそれぞれ石英粒子の分離及びパイロフィライトとダイアスポアの濃縮状況と関係している（図 8）。

一方、ES 0.5% 添加で 120 分粉碎した場合の粉碎物と微細粒分の比表面積を図 6 に、また微細粒分の収率と $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 値を図 7 にそれぞれ示した。ES 添加の場合は TBS 0.5% 添加の場合と比較して粉碎物の比表

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of fine particle parts classified after grinding by the ball mill B. P : Pyrophyllite, D : Diaspore, Q : Quartz, TBS : Tetra *n*-butyl silicate, ES : Ethyl silicate.

Fig. 9-1. Size distribution of cumulative particle in fine particle parts classified after grinding by the ball mill B.
TBS: tetra *n*-butyl silicate.
Grinding time (min), 1: 20; 2: 20;
3: 60; 4: 120; 5: 180.

Fig. 9-2. Size distribution of cumulative particle in coarse particle parts classified after grinding by the ball mill B.
Time for grinding (min), 1 and 2:
20; 3: 60; 4: 120; 5: 180.

面積がほぼ同じ値であるのに対して、微細粒分のそれはかなり小さい(図6)。また収率が TBS の場合と一致するのに対して、化学組成では SiO_2 が多く(図7)、図8からは石英の混入量の多いことが認められる。

3.2. 微粉砕機による粉砕と助剤の効果

Fig. 10. Relations of amount of tetra *n*-butyl silicate added in raw feed for grinding to amount of fine particles obtained by classifying, and to specific surface area (by the air permeability method) of fine particles.
Time for grinding by the ball mill B: 120 min.

Fig. 11. Relation between added amount of tetra *n*-butyl silicate and molar ratio of SiO_2 to Al_2O_3 of fine particle parts classified.
Time for grinding by the ball mill B: 120 min.

微粉砕機による粉砕物及びそれらの微細粒分の比表面積と助剤添加量との関係を図12に示した。粉砕条件(I)の場合、TBSの添加量が多くなると粉砕物の比表面積がやや低下する傾向が認められる。しかし微細粒分は約 $43000 \text{ cm}^2/\text{g}$ のほぼ一定した比表面積を示し、仮比重 $0.12 \sim 0.13$ の状態をとっている。粉砕条件を(I)より強くした(II)の場合には、粉砕物と微細粒分の比

Fig. 12. Relation of added amount of grinding aid to specific surface area (by the air permeability method) of the clayey Rōseki ground by the purverizer and its fraction cut of fine particles.
ES: Ethyl silicate, TBS: Tetra *n*-butyl silicate.

表面積はいずれも (I) の場合より大きい。また TBS 添加条件では 0.75% 付近までは添加量が増加すると微細粒分の比表面積が若干増加する傾向が認められ、50000 cm^2/g (N_2 吸着法では 19 m^2/g) に達している。一方、ES 添加条件では 0.25% 付近に最大値がみられる。

微細粒分の収率は図 13 に示すように、TBS 添加量が増加するといずれの粉碎条件下でも増大している。粉碎条件の強い (II) では収率は全体に (I) と比べて大きく、また添加量が 0.5% を越えるとほぼ一定値を示している。これに対して ES は 0.25% 添加の場合にのみ収率が TBS の場合と同程度に増加するものの、その他の添加量では無添加条件と同程度かそれより低下している。なお粉碎条件 (II) ではランナーの摩耗が著しく、粉碎物は鉄粉の混入や条痕によって黒色を呈する。また微細粒分への石英の混入量は粉碎条件 (I) の場合と比較して増加している (図 14)。

これらの微細粒分の粒度構成をそれぞれ図 15-1 (粉碎条件, I) と図 15-2 (粉碎条件, II) に示した。図 15-1 では、2 μm 以下の部分は助剤添加条件の方が無添加の場合よりわずかに多い程度であり、またほとんどが 10 μm 以下にカットされている。図 15-2 では、TBS 添加の方が無添加の場合と比べて 2 μm 以下が数%多く、また無添加では 3% が 10 μm を越えるのに対して、ほぼ全量が 10 μm 以下にカットされている。

更に、これらの微細粒分の $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 値を図 16

Fig. 13. Effect of added amount of grinding aid into raw feed for grinding on amount of fine particles obtained by classifying.
ES: Ethyl silicate, TBS: Tetra *n*-butyl silicate.

Fig. 14. X-ray diffraction patterns of fine particle parts classified after grinding by the purverizer.
P: Pyrophyllite, D: Diaspore, Q: Quartz, TBS: Tetra *n*-butyl silicate.

に示したが、粉碎条件 (I) では、TBS 添加の方が無添加の場合より若干小さく、約 3.7 付近の値をとっている。粉碎条件 (II) では (I) の場合より SiO_2 が多く、全体に約 4.2 付近の値をとっている。また TBS と ES の助剤の違いによる変化が非常に小さい。図 14 に示すように、微細粒分ではパイロフィライトのほか少量であるがダイアスポアも濃縮しており、また TBS 添加条件の方が無添加の場合より石英の分離状態が若干向上している。

Fig. 15-1. Size distribution of cumulative particle in fine particle parts classified after size reduction by the purverizer. 1: Matter purverized without grinding aid. 2: No addition of grinding aid. 3: Addition of TBS 0.1 wt%. 4: Addition of TBS 0.5 wt%. Purverizing condition, (I). TBS: Tetra *n*-butyl silicate.

Fig. 15-2. Size distribution of cumulative particle in fine particles classified after size reduction by the purverizer at purverizing condition, (II). 1: No addition of grinding aid, 2: Addition of tetra *n*-butyl silicate 0.5 wt%, 3: Addition of tetra *n*-butyl silicate 0.25 wt%.

4. 考 察

4.1 助剤無添加条件の粉碎・分級状態と原鉱の性質 ミル B による 20 分の粉碎で 81% が 1 mm ふるいを

Fig. 16. Relation between added amount of grinding aid into raw feed and molar ratio of SiO_2 to Al_2O_3 of fine particles classified after purverizing. ES: Ethyl silicate, TBS: tetra *n*-butyl silicate.

通過し、そのふるい下部分の比表面積が $11000 \text{ cm}^2/\text{g}$ (図 6) に達していることに見られる原鉱の被破碎性は、それが多孔質であり、また構成鉱物が細かい粒子として存在すること (図 1, 2, 3) と関係すると思われる。特にパイロフィライトが微細粒化し、かつ遊離水分の存在することが原鉱のもう一方の粘着性の高い特徴の一原因であると考えられる^{1)~3)}。この塑性は原鉱の空げきの多い構造が破壊されると急激に増大すると考えられ、ミル A の著しく低い粉化効率 (図 5) は粉碎媒体の圧縮応力が大きく加わったためと思われる。逆に、微粉碎機では多量の空気流によって流動性が保持され、衝撃粉碎が主体であるために粉化されたと考えられる (図 12)。また三板の固定羽根を有するミル B では、ミル A と比べて粉碎媒体による圧縮応力が小さくなり、衝撃粉碎の効果が大きく加わることとなつて²⁰⁾、粉碎が進行したと考えられる (図 6)。しかしミル B による 60 分以上の粉碎物は分級が困難であり、また 20 分及び 60 分粉碎物の微細粒分は収率、石英分離及び粒度カットなどの分級状態 (図 7, 8, 9-1) が、微粉碎機を使用した場合の微細粒分のそれぞれ (図 13, 14, 15-1, 15-2, 16) と比較して低い傾向が認められる。これは粉碎が不十分であることと粒子が再凝集するためであると考えられ、後者は図 6 における微細粒分の N_2 吸着法と空気透過法それぞれの比表面積値の関係から推定できる。

なお微粉碎機を使用した場合の微細粒分の収率 (図 13) は湿式で粉碎して $5 \mu\text{m}$ 以下に水簸分級した時の収率 (三十数%以内) に近い値である。一方、粉碎条件を (II) 程度に強くすると石英の粉碎が進み、微細粒分への石英混入量が増加する (図 14, 16)。また粒子の再凝集が生じて粒度カットの状態も低下しやすい (図 15-2)。しかも多量に粉碎を継続すると、石英粒子の粉碎機内滞留時間が長くなって、微細粒分の品質が低下するほかに電力消費が増大する。

4.2 ケイ酸エステルの助剤作用

助剤が存在するとボールミルによる粉碎が微粉碎機と同程度に進行し(図 5, 6, 12), ミルBを使用した場合の微細粒分(TBS 0.5% 添加, 120 分粉碎)は比表面積が $50000 \text{ cm}^2/\text{g}$ に達している。これは微粉碎機を使用したときの微細粒分(粉碎条件(I), 助剤無添加, 図 12, 13, 15-1, 16)と比較して, 収率が若干低いものの石英の分離状態はかわらず(図 7, 8) また粒度分級状態も優れている(図 9-1)。このことから助剤を使用すれば, 土状ロウ石の粉碎に対しても, 従来から粘土の粉碎に用いられているコンカルボールミルのような粉碎機がそのまま, あるいはミルBと類似した邪魔板を取り付ける改良を加えて使用し得ることが予想される。

ケイ酸エステルは粘土中の遊離水, 吸着水及び空気中の湿気と加水分解反応してアルコールを生成するが, この反応の酸性触媒^{(26), (29), (31)}としてロウ石表面の H^+ イオン(10% 水懸濁液では pH 5.1~5.5 を示す)が作用すると考えられる。また TBS そのものは加水分解速度が遅い^{(26), (27)}のに対して, 合成触媒として用いたチタン酸エステルが初期に反応すると思われる。一方で, 部分的に加水分解したケイ酸エステルがロウ石の構成粒子表面に化学吸着し, 粒子表面を弱くはっ水化すると考えられる^{(16), (17), (29)}。またアルコールはセメントクリンカーの粉碎助剤として作用することが明らかにされているように^{(10), (11), (12)}, 一部は粒子表面へ吸着して助剤作用にも関与することが考えられる。しかし, 今回使用した助剤から生成する低級アルコールの多くは開放系のミルBや微粉碎機では揮散し, 結果的に水分を除去するものと思われる。すなわち, ケイ酸エステルは砕料中の空げきに浸透すると存在する水の界面を速やかに拡張して反応し, 水分の作用に基づく粒子の付着力を低下させると同時に, 粒子表面に作用してこれらの再凝集を抑制すると考えられる。これによって粒子の著しい分散効果がもたらされ, 微細粒分の収率が増加し(図 13), 石英の分離や粒度カットなどの分級状態も大幅に改善したものと思われる(図 7, 8, 9-1, 15-2)。

したがって, 構成粒子がほぐれて分散状態となるまでの粉碎の進行度合と助剤添加量とのそれぞれ適切な関係を決定することが精製効率を左右する要因となり, ミルBを用いた場合における TBS 添加量 0.5%, 120 分粉碎条件は微細粒分の収率と分級状態から一つの最適関係にあると認められる(図 7, 8, 9-1, 10, 11, 表 1)。20 分粉碎のように粉粒化そのものが進行していない段階(図 9-2)では助剤の混合も不十分であり, またこのような粉碎度合が不十分な段階では助剤が粒子表面に過剰に存在する状態である。この液相の介在は粒子の凝集を生ずる。これは 60 分粉碎の微細粒分が水系で解こうした場合に 20 分粉碎のものより $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子が多い(図

9-1)にもかかわらず, N_2 吸着法で測定した比表面積が 20 分粉碎のものよりも小さいことに認められる(図 6)。同様に図 10 の TBS 0.74% 添加条件では 0.5% 添加条件と比べて微細粒分の比表面積が低下し, 石英分離状態の低下を伴っている(図 8, 11)。これに対して, 図 6 の 180 分粉碎物では助剤が不足状態となって粒子の強い再凝集が生じ, 更に石英が微細化されて微細粒分の精製状態が著しく低下したものと考えられる(図 7, 8, 9-1, 9-2)。

微粉碎機による粉碎及び分級に対する TBS の分散効果は, 粉碎条件(I)の微細粒分の収率増加に大きく表れている(図 12)。これは粉碎条件(II)の粉碎物の比表面積がほぼ上限に近いためと思われる。このように粉碎効率の大きいことが, 助剤の有無による微細粒分の鉱物組成(図 14), 化学組成(図 16), 粒度分布(図 15-1, 15-2)の差が若干あるものの, 助剤添加量の違いによる影響を小さくしているものと考えられる。助剤は微細粒分の収率が最大となる飽和吸着に近い量まで添加できるはずであるが, 粉碎速度の速い装置ではこれが粒子の全表面を均質に覆うことは実際に困難と思われる。例えば, 図 12 において粉碎物(I)の比表面積が助剤添加によって低下する現象は, 助剤が砕料と十分に混合する以前に多量の空気流によって加水分解し, 粒子同士の弱い凝集を生ずるためと思われる。

このような助剤の加水分解が急速に生じ, かつ助剤量が多く存在するほど凝集構造が強くなると考えられ, TBS と比べて加水分解速度の速い ES では添加量が 0.25% を越えると分散効果が急激に低下している(図 13)。ボールミル粉碎においても ES の方が TBS より付着遅延時間が短く(図 5), また微細粒分の精製状態が低いことは(図 6, 7, 8), TBS と等重量添加した条件では ES の方が分子の数が多く, 均質に砕料と混合して全粒子表面へ作用する以前に加水分解が進行するためと考えられる。

なお, 微細粒分中の助剤は最終的にはアルコールとケイ酸に変化し, 粒度分析においては水化の影響がほとんど認められなかったように(図 9-1, 15-1, 15-2), これらの精製品が水簾製品と同様な水系の用途に使用できると考えられる。

5. 総 括

梵天山鉱山産ロウ石のような土状粘土原鉱に対するボールミルによる粉碎効率は圧縮応力を減じて衝撃効果を大きく加えると向上する。しかし実質的に粒子の凝集・付着現象が著しく大きいために乾式粉碎・分級が困難であることが認められた。これに対してケイ酸エステルを添加するとボールミル及び風力分級機への粒子の付着現象が防止され, 乾式精製が可能となることが判明した。

この助剤作用はケイ酸エステルが砕料中及びふん囲気中の水分と加水分解反応して水分の影響を低下し、部分加水分解物が粒子表面に化学吸着して粒子に分散性を与えるためと考えられる。この結果、微粉砕機を使用した場合には助剤添加によって微細粒分の収率が増加し、その精製状態が向上した。分級工程で石英が大量に除去され、微細粒製品にはパイロフィライトに少量のダイアスポアが付随して、 $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 値は4以下を示した。

助剤添加量は粉砕によって形成される砕料の全表面積に対して適量であることが望ましく、不足あるいは過剰状態はいずれも粒子の凝集を生じて分級効率を低下させた。また助剤効果はケイ酸エステルの加水分解速度が速すぎると低減し、エチルシリケートよりも反応速度の遅いテトラ *n*-ブチルシリケートの方が粉砕助剤として優れている。

なお助剤は最終的にアルコールとケイ酸とに分解し、精製品を水分散系で使用する際には障害とならない。

文 献

- 1) 神保元二, 浅川貞雄, “粉体の物性と工学” 井伊谷鋼一, 他共編, 化学同人 (1967) p. 87-102.
- 2) 浅川貞雄, 神保元二, 材料, **16**, 358-63 (1967).
- 3) 岡田 茂, 和田正美, 下飯坂潤三, 東北大選研彙報, **25**, 43-52 (1969).
- 4) 神保元二, 化学工学, **35**, 286-89 (1971).
- 5) 素木洋一, “セラミック製造プロセス, I” 技報堂 (1978) p. 101-103.
- 6) F.J. Mardulier, *ASTM Proc.*, **61**, 1078-93 (1961).
- 7) H. Schneider, *Zement-Kalk-Gips*, **22**, 193-201 (1969).
- 8) H.M.v. Seebach, *ibid.*, **22**, 202-11 (1969).
- 9) 小野吉雄, 白坂 優, 小野田研究報告, **23**, 1-12 (1971).
- 10) 古川 猛, 小野田研究報告, **23**, 45-60 (1971).
- 11) 斎藤直意, 岩淵俊次, “工業と製品 No. 54, セラミックデータブック '72” 工業製品技術協会 (1972) p. 99-105.
- 12) 石野紀元, 石膏と石灰, [138], 191-97 (1975).
- 13) 田中達夫, 川合清一, 化学工学, **26**, 427-29 (1962).
- 14) 石浜 渉, 岡田寿徳, 吉田儀一, 宇佐美 毅, 北海道鉱山学会誌, **25**, 177-85 (1969).
- 15) D.C. Bradley, “Advances in Chem. Ser., Vol. 23, Metal-Organic Compounds” Am. Chem. Soc. (1959) p. 10-36.
- 16) H.D. Cogan and C.A. Setterstrom, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1364-68 (1947).
- 17) 山口昌夫, 田端勇仁, 松本宏一, 日本国特許, 昭48-30529.
- 18) 藤井紀之, 鉱山地質, **17**, 261-71 (1967).
- 19) 亀井三郎, “粉砕” 産業図書 (1946) p. 309-18.
- 20) 宝和機械工業(株) (広島市) パンフレット, “超微粉砕機, ミクロマイザー”.
- 21) 稲田末広, 化学装置, [12], 69-74 (1974).
- 22) 松田一喜, “分級装置技術便覧” 日本粉体工業協会編, 産業技術センター (1978) p. 286-91.
- 23) 水渡英二, 荒川正文, 高橋 允, 工化, **59**, 307-10 (1956).
- 24) J.R. Wright, R.O. Bolt, A. Goldschmidt and A.D. Abbott, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1733-37 (1958).
- 25) J.R. Wright, *J. Chem. Eng. DATA*, **5**, 206-09 (1960).
- 26) A.D. Abbott, J.R. Wright, A. Goldschmidt, W.T. Stewart and R.O. Bolt, *J. Chem. Eng. DATA*, **6**, 437-42 (1961).
- 27) R.K. Iler, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1384-88 (1947).
- 28) E. Ruiz-Hitzky and J.J. Fripiat, *Clays and Clay Minerals*, **24**, 25-30 (1976).
- 29) H.G. Emblem, *Trans. J. British Ceram. Soc.*, **74**, 223-28 (1975).
- 30) 森 芳郎, 古城健志, 化学工学, **18**, 172-79 (1954).
- 31) R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5705-12 (1950).

論文・Paper

アルミナの焼結に対する希土類酸化物添加の影響

浜野 健也・太田 滋俊・尾崎 義治*

(東京工業大学 工業材料研究所)
* 成蹊大学 工学部 工業化学科

アルミナの焼結に対する希土類酸化物 (Y_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Er_2O_3) 添加の影響を, 収縮率の測定や微構造の観察から検討した。いずれの希土類酸化物も 1500°C までの昇温過程ではち密化を阻害するが, 1500°C で保持した場合には, Sm_2O_3 と Er_2O_3 は焼結を促進し, Y_2O_3 と La_2O_3 は焼結を妨げた。また, 1700°C 以上の焼成温度ではいずれの希土類酸化物もアルミナのち密化を促進し, 特に Er_2O_3 を添加した場合が最も高密度の焼結体が得られた。このアルミナ-希土類酸化物系の素地では低温度で液相を生成することもなく, 一般に固溶もしなかったため, アルミナ希土類酸化物との反応性, 焼成中の複酸化物の生成に伴うイオン拡散や体積変化, 第2相としてコランダム粒子間に存在する状態などがち密化に影響を与える要因となっているものと考えられた。いずれの添加試料もアルミナと複酸化物との共融温度より 50°C 低い温度で焼成した場合には, 異