粘土懸濁液の沈降性について*

長 崎 勸** 渡 辺 明**

Some Theoretical Considerations on the Sedimentation of Clay Suspensions

by

Susumu NAGASAKI and Akira WATANABE
(Kyushū Refractories Co., Ltd.)

The sedimentation of clay materials has been considered, and the following results are obtained:

- (1) Velocity of sedimentation is influenced by the plasticity of clay materials,
- (2) Reynolds Number Relation is unable to be applied to the sedimentations of Chikuho clay and Zettlitz kaolin, but the sedimentation of Yakusa Kibushi clay and Sidare Kibushi clay can be analysed successfully by Re-Relation.

(Received Oct. 13, 1961)

1. 緒 言

粘土懸濁液の沈降性については、すでに素木ら^{1,2)}によってその大要が明らかにされている。沈降は大きく分けて自由落下と干渉沈降とがあり、干渉沈降においてミセルの接触が強固になったときがいちばん吸着水の外液に対する抵抗が大きくなって、その速度は遅くなる。陶磁器の製造現場では、しばしばこのときの沈降しがたい度合を沈降容積で表わし、粘性を表わす尺度としている。一方、耐火れんがの製造現場においては、いまだ標準となるような可塑性の測定方法が確立されていない。いままでには Atterberg 法、Grout 法等の方法が試みられたが、はい(坏)土は泥しょうのような液体ではなく、塑性体あるいは半固体であるので、成形方法あるいは“機械的な練り方”、“ねかし”等の因子によって可塑性が異なり、粘土本来の性質を知るに至らなかった。著者らはその粘土の人為的な処理以前の性質を知らんとして粘土の沈降性の解析を試みたので、その結果について報告する。

2. 理論計算と実験目的

(I) 粘土懸濁液の濃度変化量について

いま、粘土の懸濁液がシリンダー内を沈降していくと仮定し、沈降した最終容積は吸着水を含まないと仮定する。いま、放置直後の懸濁液の容積を V とし、これが t 時間放置することにより容積 v に変化する ($V-v$ は上澄部分の量を表わす) と考えると、粘土の重量とその懸濁液容積との比 (ds) に対する粘土粉末の充てん密度 (d_p) の比は

$$d_s/d_p = v_0/v \quad (1)$$

となり、懸濁液の容積 (v) とその沈降した最終容積 (v_0) との比で表わしうる。沈降放置時間 (t) を長く取れば取るほど v は v_0 に近づくので、

$$(d_s/d_p)_{t=\infty} = 1 \quad (2)$$

(2) 式がなりたつ。

いま、沈降時間 t_1 の間に、最初の値 $(d_s/d_p)_{t=0}$ より変化して $(d_s/d_p)_{t=t_1}$ の値となった場合、(3) 式で示される関係が成立すると仮定する (ただし Z は平均速度とする)。

$$\{(d_s/d_p)_{t=t_1} - (d_s/d_p)_{t=0}\} / t_1 = Z \quad (3)$$

懸沈液の沈降が自由落下のみに支配されるとすれば、その速度は濃度に関係なく一定値をとる。すなわち、

$$Z = a \quad (4)$$

a : 定数

しかしながら上述したように干渉沈降が起こると考えなければならない。その干渉沈降は固形分の割合 (v_0/v) に逆比例すると仮定すれば (5) 式を導くことができる。

$$Z = a - b \{(d_s/d_p)_{t=0}\}^n \quad (5)$$

b : 定数

(5) 式のこう配は懸濁液の沈降の難易を表わすとみることができよう。すなわち、

$$\frac{dZ}{d\{(d_s/d_p)_{t=0}\}^n} = \tan \theta \quad (6)$$

の値が大きければ大きいほど、その最初の濃度に対して沈降しやすく、その逆であれば沈降しがたい。沈降しがたいのはミセルがブリッジを形成するためである。粘土に可塑性があるのは粘土粒子の形状、すなわち、扁平状であることが一つの要素とされている。ブリッ

* 原稿受付 昭和36年10月13日

** 正員 九州耐火煉瓦株式会社

ジを造りやすいのも偏平性が関係するので、 $\tan \theta$ ははい土としての塑性指数に関連があると考えられる。

(II) レイノルズ数について

Work³⁾らは沈降においても管中における流れと類似性のあることを指摘し、レイノルズ数を用いて解析しうることを提言した。

$$Re = V\rho/\mu(d_s/d_p)_{t=t_1} \quad (7)$$

ここで V は沈降速度、 ρ は密度、 S は懸濁液の容積とその最終的沈降容積との比、 μ は粘性で Re はレイノルズ数を表わす。

沈降時間(t_1)における懸濁液の容積変化を W とし、シリンダーの半径を r とすれば、

$$V = \frac{W}{(\pi r^2)t_1}$$

$$\therefore V = \{(d_s/d_p)_{t=t_1} - (d_s/d_p)_{t=0}\} \cdot v_0 / \{(d_s/d_p)_{t=0} \cdot (d_s/d_p)_{t=t_1} \cdot \pi r^2 t_1\}$$

最終沈降容積の高さ(ここでは仮定により粘土粉末を充てんしたときの高さ)を h_0 とすれば、 $h_0 = v_0/\pi r^2$ になるので

$$V = h_0 \cdot Z / (d_s/d_p)_{t=t_1} (d_s/d_p)_{t=0} \quad (8)$$

したがって(8)式を(7)式に代入すれば

$$Re = h_0 \cdot \rho \cdot Z / \{(d_s/d_p)_{t=t_1}\}^2 (d_s/d_p)_{t=0} \cdot \mu$$

$$\therefore Y = h_0 \cdot Z / \{(d_s/d_p)_{t=t_1}\}^2 (d_s/d_p)_{t=0} \quad (9)$$

ただし、 $Y = Re \cdot \mu / \rho$

3. 実験方法および結果

(I) 試料

Riehe⁴⁾らは粘土を40~80°Cで乾燥すれば可塑性、透水性等是不変であるが、100°C以上に乾燥すると顕著な変化をもたらせることを認めた。著者らは主として80°Cで乾燥したものを標準とし、その他、これに対して乾燥温度を200°Cで行なったもの、あるいは稀塩酸で洗った後水洗し、その後80°Cで乾燥したもの等を試料とした。これらの試料は乾燥後120メッシュ以下につぶして粉末とした。次にあげる12個を試料とした。

- ① Zettlitz (薬用) カオリン…乾燥温度 80°C
- ② 枝下木節粘土 … ”
- ③ 八草木節粘土 … ”
- ④ 筑豊粘土 … ”
- ⑤ Zettlitz (薬用) カオリン…乾燥温度 200°C

Fig. 1 (d_s/d_p)-time value, (drying temp. 80°C)

- (a) Zettlitz kaolin   (b) Sidare kibushi clay
(c) Yakusa kibushi clay   (d) Chikuhō clay

⑥ 筑豊粘土	...	乾燥温度 200°C
⑦ 枝下木節粘土	...	"
⑧ 八草木節粘土	...	"
⑨ 筑豊粘土	...	0.1 規定の稀塩酸 でよく洗った後、 水洗にて稀塩酸を よく洗い流して後 80°C で乾燥した。
⑩ 八草木節粘土	...	
⑪ 枝下木節粘土	...	
⑫ Zettlitz (薬用) カオリン...	...	

(II) 試験方法

内径 28mm のシリンダーで 100cc まで測定できるものを用い、試料の量を種々を変えた。まず試料をシリンダーに所定量入れ、よく上下に振動させながら充

てんを行ない、その充てん密度を測定した。次いで、その中に蒸留水 (pH=6.70) を 100cc になるまで注ぎ、よく攪拌した後 3 分間振盪し一昼夜放置した。放置後再び同じようにして攪拌、振盪を繰り返した。ストップウォッチによってその沈降時間を測った。振盪するときはシリンダーの口にゴム栓をはめて飛散しないように注意した。

(III) 実験結果

(d_s/d_p) の値-時間の関係を Fig. 1, 2 にあげる。ただし、稀塩酸で処理した八草木節粘土、枝下木節粘土、Zettlitz カオリンの測定値は標準の値と変わらなかった。

Fig. 2 (d_s/d_p)-time value, (drying temp. 200°C, Fig. (e), washed by 0.1N-HCl)

- (a) Zettlitz kaolin
- (b) Chikuhō clay
- (c) Sidare kibushi clay
- (d) Yakusa kibushi clay
- (e) Chikuhō clay

たので省略することとした。Table 1 におおのの充てん密度をあげる。

4. 実験結果の解析

(I) (5)式の証明と n の数値について

Fig. 1, 2 の (d_s/d_p) の値より Z を求め、 Z および $(d_s/d_p)_{t=0}$ との関係を各試料について点綴した。その結果を Fig. 3, 4 にあげる。 Z と $(d_s/d_p)_{t=0}$ とは直線的な関係にあることが認められた。したがって(5)式における n の値は1である。

Table 1 Packed density of raw clays

Zettlitz kaolin	(drying temp. 80°C)	1.00
Sidare kibushi clay	(")	0.93
Yakusa kibushi clay	(")	1.00
Chikuho clay	(")	1.43
Zettlitz kaolin	(drying temp. 200°C)	1.00
Chikuho clay	(")	1.43
Sidare kibushi clay	(")	0.96
Yakusa kibushi clay	(")	1.00
Chikuho clay	(washing with 0.1N-HCl)	1.43

Fig. 3 $\tan \theta$ value, (drying temp. 80°C)

- (a) Zettlitz kaolin (b) Sidare kibushi clay
(c) Yakusa kibushi clay (d) Chikuho clay

(II) $\tan \theta$ と塑性指数との関連

塑性指数は液性限界における水分と塑性限界における水分との差でもって表わされる。

この指数は粘土の練り方で数値が変わるので、できるだけ均一にするように注意して行なった。同一試料につき10回測定し、その平均値で表わした。その結果を Table 2 に示す。また、参考値として塑性限界における水分の平均値を Table 3 に示す。

Table 2 Index of plasticity of raw clays

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
25	55	65	38	18	20	42	50	37	
30	65	50	13	30	11	50	63	50	
40	70	45	17	12	12	38	57	66	
23	53	52	20	20	13	65	53	53	
43	68	58	11	25	15	44	48	63	
30	60	65	30	23	21	40	38	48	
32	62	42	10	22	18	35	65	51	
44	54	55	18	25	10	51	65	49	
21	49	60	15	29	13	44	55	55	
42	78	48	11	13	15	38	50	54	
Mean	33.5	60.9	54.0	18.3	27.1	14.8	44.7	54.4	52.6

- 1) Zettlitz kaolin (drying temp. 80°C)
2) Sidare kibushi clay (")
3) Yakusa kibushi clay (")
4) Chikuho clay (")
5) Zettlitz kaolin (drying temp. 200°C)
6) Chikuho clay (")
7) Sidare kibushi clay (")
8) Yakusa kibushi clay (")
9) Chikuho clay (washing with 0.1N-HCl)

Table 3 Water content (mean value%) at plastic limit of raw clays

1	2	3	4	5	6	7	8	9
27.0	25.0	25.5	16.0	32.5	14.5	23.5	24.0	14.0

$\tan \theta$ と塑性指数との関連を点綴して Fig. 5 に示した。

(III) レイノズル数について

実験結果の値を(9)式に代入し、 $Y-Z$ の関係を求め、その直線をそれぞれ Fig. 6, 7 に示す。(9)式は Z について一次関数であり、しかも Y 載片が0であること

から、Work, Kohler の提言するレイノズ数があてはまるならば当然原点を通らねばならない。標準試料で筑豊粘土、Zettlitz カオリンは原点を通らないことがわかる。しかしこれを 200°C で乾燥すると筑豊粘土は原点を通るようになり、Zettlitz カオリンは原点に近づいている。また、稀塩酸で処理すると筑豊粘土は原点を通ることがわかった。

5. 考 察

(I) 粘土の可塑性について

Fig. 5 Relation between index of plasticity and $\tan \theta$

Fig. 6 $Y-Z$ value, drying temp. 80°C

Fig. 4 $\tan \theta$ value, (drying temp, 200°C ; Fig. (e) washed by 0.1N-HCl)

- (a) Zettlitz kaolin
- (b) Chikuho clay
- (c) Sidare kibushi clay
- (d) Yakusa kibushi clay
- (e) Chikuho clay

可塑性は粒子の形状のほか、粒子の大きさあるいは粒子間の水層膜の厚さ等にも支配されることが明らかにされているが、本実験によれば粒子の大きさの最上限を限定すれば(120メッシュ以下としたこと)、 $\tan \theta$ に支配されることを明らかにした。すなわち、ミセルのブリッジが形成され、その沈降しがたい状態より粘土本来の可塑性を測定しうることがわかった。そのミセルのブリッジはもちろん形状に大きく支配されると考えられ、沈降速度は単に粒径の大小のみでは判断されないで、この $\tan \theta$ で可塑性を決定することは意義あるものと考えられた。

筑豊粘土は枝下木節粘土、八草木節粘土、Zettlitzカオリンとは様相が異なっており、稀塩酸で処理しても他の粘土はその時間ごとの (d_s/d_p) は変化せず、し

たがって Z , $\tan \theta$ も変化しないが、筑豊粘土においてはその可塑性が向上することを見いだした (Fig. 4)。

Bradfield は pH と沈降速度とは関連があるとしていたが、素木はこれは誤りであることを指摘していることからして、他の粘土が稀塩酸処理しても可塑性が変化しなかったことはうなずける。稀塩酸は H-粘土に改質させる働きをするほかに、粘土中の有機物をも溶かす働きがあり、筑豊粘土の可塑性は含有有機物によってじゃまされているのではないかと推測される。すなわち、沈降は、筑豊粘土においては明らかに3層にわかれており、最下部に沈降しているものは白っぽい粒体が多く、中間には黒い亜炭質のものが含まれており、最上部は非常に流動性をおびていた。X線回折した結果、最下部ほど石英を多く含むことがわかった (Fig. 8)。これは石英が球状をしているので、沈降し

Fig. 7 Y-Z value, drying temp. 200°C, × mark indicates washing treatment by 0.1N-HCl

- 1) Drying temp. 200°C
- 2) Washing with 0.1N-HCl

Fig. 9 Relation between water content (%) at plastic limit and a value

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of sedimented chikuhō clay

やすいためと考えられるが、稀塩酸で処理したもの、あるいは200°Cで乾燥したものについては3層にはつきりと分離しなかった。Zettlitz カオリンも2層に分かれたが、X線回折した結果は結晶的には全く同一のものであり、原因は断定しがたいが、おそらく粒径の最大群と最小群とが極端に異なっていたためと考えられる。

(II) Z載片について

Z載片いわゆる(5)式の α の値であるが、この値が大きいものほど塑性限界における水分が少ないようである。それらの関係を点綴してみると Fig. 9 のようになる。Zettlitz カオリン(1, 5)を除くと上述したことが大体いえるようである。Zettlitz カオリンのみが従わないのは、このカオリンは薬用として購入したものであるため、非常に微粉化されていて、他の試料と粒径が極度に異なっていたのではないかと考えられる。

(III) レイノルズ数および可塑性との関連について

Work, Kohler³⁾は懸濁物として炭酸カルシウムの沈殿とか、硫酸バリウムに塩基性硫酸アルミニウムを作用させたもの等を用い、いわゆる単一な成分を試料としている。本実験におけるようなカオリナイト系粘土においては、有機物を含有したり、また、結晶鉱物的にも不純物を含有したものであるため、その沈降性はきわめて複雑になるものと思われる。

Fig. 6 のような結果より、考察するならば、沈降物が層状に分かれるものは、Y載片を取りレイノルズ数は適用できないが、分離せずにかなり均一に沈降したもののについては、レイノルズ数が適用できる。

筑豊粘土はカオリナイト中に共在する石英の量比によって沈降物が層状をなすことを述べたが(Fig. 8)、稀塩酸処理したり、あるいは200°Cで乾燥したものについてはレイノルズ数が適用できるようになる。しかも全般的にいえることであるが、レイノルズ数が適用できるものほど可塑性は大きいようである。筑豊粘土においては、稀塩酸処理したり、200°Cで乾燥したりすると可塑性は大きくなるようである。このことは他の粘土あるいは今までの通念とは異なっている。

6. 総 括

カオリナイト系粘土の人為的な処理以前の可塑性およびそれに付随した諸性質を、粘土懸濁液の沈降する状態より観察した結果、次のような結論を得ることができた。

(1) 粘土の可塑性は粘土粒子の形状的な面に大きく影響され、可塑性は $\tan \theta$ に相関関係にある。しかも、 $\tan \theta$ を求めるのに人為的な因子、つまり“練り”、“ねかし”、“形づくる”等の要素はいらないので少なくとも正確に測定することができる。

(2) レイノルズ数の式が適用できる枝下木節粘土、八草木節粘土は稀塩酸処理しても可塑性は変わらず、200°Cで乾燥すると可塑性は低下する。

(3) しかし、レイノルズ数の式にあてはまらない筑豊粘土は、多分に可塑性をじゃまする有機物質を含む。このような粘土は稀塩酸処理すると最もよいが、200°Cで乾燥してもよく、可塑性は向上した。同じようにあてはまらないZettlitz カオリンは、筑豊粘土のように有機物質の作用ではなく、むしろ粒度の極端な分布による沈降の分離から起こったものと考えられた。したがって稀塩酸処理しても可塑性は変わらず、200°Cで乾燥すると可塑性は低下した。

(4) Z載片と塑性限界における水分はZettlitz カオリンを除けばほぼ逆比例することを明らかにした。

終りにのぞみ、当研究第二課、米田君の本実験に対する多大の協力に対して深謝する。

参 考 文 献

- 1) 素木洋一, 窯協, 60 [677], 471 (1952)
- 2) E.W. Kanning, R.J. Hartman and Floyd Childs, J. Phys. Chem., 36, 2369 (1932)
- 3) L.T. Work and A.S. Kohler, Ind. Eng. Chem., 32, 1329 (1940)
- 4) R. Riehe and J. Naumann, Ber. Deut. Ker. Gesell., 15, 127 (1934)
- 5) 素木洋一, 窯協, 69 [4], C141 (1961)
- 6) 中村総七郎, 土の物理力学的試験法, p. 55 (1956)
- 7) H. Whittaker, J. Am. Ceram. Soc., 22, 16 (1939)
- 8) 磯松嶺造, 窯協, 42 [496], 217 (1934)
- 9) R. Bradfield, J. Am. Chem. Soc., 14, 1243 (1923)