碍子製造用坏土中粒子の集合状態における季節変動

Seasonal Changes in the Aggregate Status of Particles in Dough used in the Manufacture of Insulators

木村 隆俊^{a, b}, 中後 浩一郎^b, 仮屋 弘^b, 森 隆昌^a, 椿 淳一郎^a

Takatoshi Kimura, Koichiro Nakaushiro, Hiroshi Kariya, Takamasa Mori, Junichiro Tubaki

Received 17 May 2010; Accepted 22 July 2010

In order to clarify the mechanism of seasonal changes in agglomeration and dispersion of the slurry used in the manufacture of insulators, we focused our attention on the concentration of iron ions which elute within slurry, added water glass and long-term storage treatment to process slurry, ore slurry and clay slurry, carried out heating treatment, and then measured the concentration of the eluted iron ions. Furthermore, when we evaluated the variations in zeta potential and slurry fluidity, we discovered that there was an influence caused by slurry temperature during ore grinding. Slurry temperature during ore grinding can be 20°C or more warmer in the summer than in the winter. As a result, even greater amount of iron ions elute from the pottery stone. The elution of iron ions causes particles to acquire more negative charge, which causes stronger repulsion among particles. We learned that, during the summer months, when slurry is warmer and there is a great amount of eluted iron ions, slurry tends to disperse. Conversely, we also learned that in the winter months slurry tends to agglomerate.

Keywords: Insulator manufacturing, Seasonal change, Slurry temperature, Pottery stone, Iron ion

1. 緒 言

電力の送電網に使用される碍子は、磁器と金具で構成される。磁器部分が碍子の絶縁特性および機械的強度を担っているため、磁器部分には高い機械的強度、絶縁性および耐候性が要求される。碍子に使用される磁器の製造工程では、主原料である陶石およびその他微量の鉱石（以下原石と呼ぶ）を湿式粉碎し、溶解した粘土を加えて製造用スラリーを調製した後、フィルタープレスで脱水し真空土練機で混練して坏土（練り土）を得る。坏土の特性変化によって成形体や製品に

クラックが生じ製品の歩留まりが低下するため、坏土の特性を一定水準以上に保つことが重要である。現在の製造工程では、坏土の硬度が管理値以内に入るように、ケーキ土の含水率が調整されている。

坏土硬度を一定に保つために必要な適正含水率には季節変動があり、冬季には夏季よりも適正含水率は高くなる。著者らは前報¹⁾において、適正含水率の季節変動は坏土中粒子の凝集・分散の度合いに由来するものであることを明らかにした。前報¹⁾で得られた凝集・分散度合いの季節変動では、最も凝集した状態にある製造用坏土で凝集度は1とし、最も分散した状態ではゼロとした。スラリー中粒子の凝集・分散状態がそのまま坏土中粒子の凝集・分散状態に反映されるため、スラリー中粒子の凝集・分散状態が季節変動していると考えられる。

原料の調合やスラリーの調製方法は、年間を通して一定であるので、季節変動の原因として考えられるのは外的環境、特に温度変化である。製造用スラリーは **Fig. 1** に示すように、陶石と数種類の鉱石を配合した

a 名古屋大学大学院 工学研究科 物質制御工学専攻
(〒464-0814 愛知県名古屋市千種区不老町)
TEL 052-789-2574
Department of Molecular Design and Engineering, Nagoya University
(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-0814, Japan)

b (株)日本ネットワークサポート 佐野工場
(〒598-0045 大阪府泉佐野市松原3-4-38)
TEL 070-6543-7524
Sano Factory, Nihon Network Support Inc.
(3-4-38, Matsubara, Izumisano, Osaka 598-0045, Japan)

Fig. 1 Manufacturing process of product slurry

原石スラリーに2種類の粘土スラリーを混合し、さらに削り取られた坏土や成形体を水に再分散させた再利用スラリーを混合して調製される。ここで原石は、スラリー状態でmmから μm オーダーに約12時間ボールミル粉碎される。ボールミル室は防音のため閉め切られているため、スラリー温度は冬季に約 50°C 、夏季には約 70°C まで上昇する。この 20°C の温度差が、スラリー中粒子の凝集・分散状態季節変動の原因として考えられる。

温度や湿度がスラリーに与える影響については、種々の研究が行われている。Shinohara^{2,3)}らが、アルミナスラリーから作製したスプレードライ顆粒をプレス成形し、得られた成形体を焼成した焼成体の強度に関する季節変動について報告している。その結果、夏季と冬季では、焼成体の密度や強度が変化することが明らかになっている。その要因として、成形時の顆粒の充填状態が、夏季と冬季で異なるため、強度や密度に変化が生じると結論づけている。Nice⁴⁾は、PEGと可塑化されたPVAを添加したアルミナスプレードライ顆粒を用いてプレス成形を行い、バインダーのガラス転移温度が顆粒の圧密にとって重要であることを示した。Seal⁵⁾は、テープ成形に用いるアルミナスラリーのレオロジー特性に対する外気温の影響について検討した結果、分散媒液の粘度変化だけでは説明できない流動性の変化を見出し、その原因がスラリーに含まれる分散剤の脱着や可塑剤の浸透圧が影響していると述べている。Pagnoux⁶⁾は、アルミナスラリーの安定性に対する温度の影響について検討し、主た

る分散機構が静電反発力の場合は温度の影響を受けるが、立体障害の場合では安定性が温度により変わらないことを見出した。また、Tomita⁷⁾は、アルミナスラリーの温度が変化すると、アルミナ粒子の分散剤吸着量が変化するため、スラリーの粘度が変化すると述べている。Ando⁸⁾らは、サファイア-水界面での温度変化による影響について、接触角の観点から、温度による界面化学的影響について議論している。以上のように、アルミナを対象とした研究報告は多いものの、天然原料からなる碍子用スラリー特性の季節変動に関する論文は、著者等が知る限り極めて少ない。

そこで、本研究では、碍子製造用スラリー中粒子の凝集・分散状態の季節変動が、原石粉碎時の温度差に起因するものであるか否かの解明を試み、興味深い知見を得たので以下に報告する。

2. 実 験

原石粉碎時のスラリー温度が粒子の凝集・分散状態に影響を及ぼす要因としては、原料から溶出するイオンや溶解物質の吸着状態の変化などが考えられるが、水ガラスを添加した製造用スラリーをプレス脱水してケーキ土を作る際、ろ液が薄く黄色に着色することがあるという経験と、Table 1に示したスラリーの主原料である陶石と粘土の組成から、有機物や鉄イオンが溶出しているのではないかと考えた。さらに、何も加えない製造用スラリーと水ガラスを添加した製造用スラリーのろ液のイオンを原子吸光分析（日本ジャーレル・アッシュ、SOLAAR 969）した。その結果、水ガラスを加えたスラリーのNaイオン濃度は、何も加えない製造用スラリーのNaイオン濃度の1.6倍で、水ガラスを加えたために増加した。しかし、Kイオン0.9倍、Mgイオン0.7倍、Caイオン0.7倍と、いずれもわずかに減少しており、Feイオンだけが2.0倍に増加していたため、鉄イオンが溶出しているのではないかと考えた。原石には陶石以外の鉱石も含まれているが、いずれも調合量が少なく、鉄分も少ないので陶石以外の鉱石は検討の対象外とし、主成分である陶石を検討の対象とした。

Table 1 Result of chemical analysis of raw materials

Raw materials	Chemical analysis value (mass%)								
	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Pottery stone	2.0~5.0	76.0~81.0	12.0~15.0	0.20~0.50	0~0.03	0~0.30	0.05~0.08	0.07~0.10	1.00~4.00
A-cray	12.0~15.0	46.0~49.0	33.0~36.0	1.20~1.50	0.60~0.69	0~0.30	0.10~0.40	0~0.30	0.40~0.70
B-cray	12.0~15.0	47.0~50.0	32.0~35.0	1.20~1.50	0.07~1.00	0~0.30	0.20~0.50	0~0.30	0.50~0.80

スラリー中粒子の凝集・分散状態の季節変動が、陶石に含まれる溶出イオンに起因するものであれば、温度だけではなく時間依存性も考える必要がある。そこで本研究では、製造用スラリーに水ガラスを添加したスラリー、製造用スラリーを70℃で4時間加熱処理したスラリー、製造用スラリーを9ヶ月保管したスラリーを試料スラリーとした。さらに、製造用スラリーを構成する、原石、粘土A、粘土Bスラリーのうち、どの要素スラリーが凝集・分散状態の変化に寄与しているかを確認するため、それぞれの要素スラリーも同様に試料スラリーとした。

2. 1 スラリーの調製および分散媒液の採取

水ガラス添加スラリーは、2008年3月に製造ラインから採取した製造用スラリー（濃度24.6 vol%，密度 $1.44\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，pH 7.6）40 kgに、最も凝集が少ない状態¹⁾にするため、200 gの水に20 gの水ガラスを溶かした水ガラス水溶液220 gを加えて、分散製造用スラリーを調製した。3日間600 rpmで攪拌しながら保管した、水ガラスを添加しないスラリーと添加したスラリーを、圧力0.6 MPaで90分間フィルタープレスにかけ、それぞれろ液を採取した。

加熱処理スラリーは、2008年12月に製造ラインから採取した製造用スラリー（濃度25.5 vol%，密度 $1.45\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，pH 7.2）を2分割し、一方を70℃で4時間加熱処理した。加熱、非加熱両スラリーを遠心分離器にかけ上澄み液を採取した。

また、時間依存性を見るために、2008年3月に採取した製造用スラリーを平均25℃で9ヶ月間攪拌と静置を繰り返しながら保管したのち、遠心分離器にかけ上澄み液を採取した。

要素スラリーである原石、粘土A、粘土Bスラリーは、2008年11月に調製したのち2分割し、それぞれの一方を70℃で4時間加熱した。加熱、非加熱両スラリーを遠心分離器にかけ上澄み液を採取した。

遠心分離の条件はいずれの場合も10,000 rpmで10分とした。

2. 2 ろ液および上澄みの分析評価

溶存鉄イオン濃度は、まずろ液もしくは上澄み液を硫酸酸性にして水酸化物等を溶解し、5 Cのろ紙でろ過したのちアンモニアでpHを3から6に調整して比色計（Aqualytic社、PCcompact）によって測定した。

ろ液もしくは上澄み液中の全有機物濃度は、試料の前処理をせず全有機炭素計（島津製作所、TOC-5000A）で測定した。

溶存鉄イオン濃度測定は、製造用スラリーでは未処理、水ガラス添加、加熱処理、長時間保管スラリーに対して行った。要素スラリーでは、未処理と加熱処理したそれぞれの要素スラリーに対して行った。測定は2回行い、10%程度の差が認められたため、値の大きい測定値を代表値とした。

全有機物量の測定は、製造用スラリーでは未処理、水ガラス添加、長時間保管スラリーに対して行った。要素スラリーでは、加熱、非加熱両原石スラリーに対して行った。

2. 3 スラリーの評価

加熱処理が粒子の分散・凝集状態に及ぼす影響を確認するため、加熱処理した3種の要素スラリーの ζ 電位を電気泳動法（島津製作所、1202-02）により測定した。 ζ 電位は、未希釈の状態で測定した。さらに、加熱・非加熱両原石スラリーについては、コーンプレート型回転粘度計（岩本製作所、RPX-705）により流動特性も評価した。流動特性は、剪断速度を250秒間で 100 s^{-1} まで上昇させた後、250秒間で直線的に減少させて測定した。

3. 結果および考察

水ガラス添加、加熱処理、長時間保管した製造用スラリー中の溶存鉄イオン濃度をTable 2に示したが、いずれの処理によってもスラリー中の溶存鉄イオン濃度が上がっていることが分かる。Table 3に、各要素スラリーの熱処理による溶存鉄イオン濃度の変化を示した。Table 1によれば陶石より粘土の方が鉄分を多く含有しているが、Table 3では粘土A、粘土Bスラ

Table 2 The treatment effect on the iron concentration in the process slurry

Treatment	Iron concentration ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)		Treatment effect
	Non-treatment	Treated	
Adding water glass	0.22	0.50	2.3
Heating	0.23	0.40	1.7
Aging	0.23	1.10	4.8

Table 3 The heating effect on the iron concentration in the element slurries

Slurry	Iron concentration ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)		Heating effect
	Non-heating	Heated	
Ore	0.07	0.23	3.3
A-clay	0.16	0.14	0.9
B-clay	0.09	0.08	0.9

Table 4 The heating effect on the zeta potential of the element slurries

Slurry	Zeta potential (mV)		Treatment effect
	Non-heating	Heated	
Ore	-20.2	-22.4	1.1
A-clay	-12.9	-13.2	1.0
B-clay	-18.8	-19.6	1.0

リー中の鉄濃度は若干低下している。これに対し、原石スラリーでは3倍以上増加していることから、陶石中の鉄分はより溶出しやすい状態で存在していると思われる。熱処理前および熱処理後の原石スラリーのpHはいずれも6.8であり、直接鉄分の溶出とpHとは関連しないと考えられる。また、この結果から、Table 2に示した製造用スラリーの加熱処理により増加した鉄分は、陶石より供給されていると言える。要素スラリーの加熱処理による電位変化をTable 4に示したが、粘土スラリーではほとんど変化が見られないのに対し、原石スラリーでは電位の絶対値が10%程度増大しているため、粒子間に作用する反発力も増大しているものと考えられる。これは、陶石中の鉄化合物が溶出し正電荷イオンあるいはコロイドとして溶出したことにより、陶石粒子表面の水酸化物イオンの吸着量が増加して、陶石粒子がより負に帯電したため、電位の絶対値が増加したと考えられる。また、Fig. 2に示した原石スラリーの流動性は加熱処理により向上し、加熱処理により粒子がより分散した状態に移行していることを裏付けている。

上述のように、鉄イオンの溶出が多いほど粒子はより負に帯電すると考えられるが、加熱処理は鉄イオンの溶出を促進し長時間保管は溶存鉄イオン濃度がよ

Fig. 2 Flow curves of different treated ore slurries

Fig. 3 Agglomeration index of actual process dough

り平衡濃度に近づくため、これらの処理を施したスラリー中の粒子はより分散した状態になると考えられる。水ガラスの添加によりスラリー中の水酸イオンが増すため、鉄イオンは水酸化物を生成し鉄イオンの溶出をさらに促進し、粒子の分散を促すと思われる。原石スラリー調製プロセスでは、粉碎による新生表面の生成によっても鉄イオンの溶出量は増してくる。Fig. 3¹⁾に示した夏季に凝集度が低下する理由は、新生表面の生成と加熱効果が相まって鉄イオンの溶出量が多くなり、その分、粒子はより負に帯電し粒子間により強い反発力が作用するためと結論づけられる。したがって、粉碎時の原石スラリー温度を季節によらず一定に保つことができれば、スラリー凝集状態の季節変動を抑えることができると思われる。現状では、炭酸ソーダおよび苦汁を用いて分散・凝集状態を試行錯誤で制御しているが、季節変動を抑制することができれば、添加物を季節によって変化させる必要がなくなる。

水ガラスを製造用スラリーに加えたときのろ液の着色が有機物由来であるか確認するため、水ガラスを加えた製造用スラリー、加熱処理した原石スラリーおよび長期間保管した製造用スラリーの上澄み液の全有機物濃度を測定した。スラリー中の全有機物濃度をTable 5に示す。有機物は原石スラリーより粘土スラリーを含む製造用スラリー中に多く含まれていることが分かる。このことは、Table 1で、粘土中には強熱減量成分が陶石中の約4倍多く含まれているためと思われる。原石スラリー中の鉄濃度は加熱処理により増加しているが、全有機物濃度に変化はない。このことより、ろ液もしくは上澄み液中で増加した全有機物

Table 5 The treatment effect on the TOC concentration

Treatment	Total carbon concentration (ppm)		Treatment effect
	Non-treatment	Treated	
Adding water glass	30.7	55.8	1.8
Heating (ore slurry)	7.9	7.9	1.0
Aging	30.7	37.1	1.2

は、粘土に由来しているものと思われる。全有機物は、不純物として粘土に含まれており、粘土粒子表面近傍の有機物濃度は高いと考えられる。しかし、製造用スラリーの溶媒中の有機物濃度は低いため、この濃度差により、有機物が溶媒中に拡散し、製造用スラリーを長期保管すると媒液中の有機物濃度が上昇すると考えられる。また、水ガラスを製造用スラリーに添加すると粘土粒子も分散し、粘土粒子と媒液の接触面積が広がるため、有機物が媒液中に拡散しやすくなると考えられる。

水ガラスを添加した製造用スラリーのろ液が着色していたのは、Table 5 より有機物の溶出によるものか、水酸化鉄の生成によるものと思われる。

4. 結 論

碍子製造用スラリーの凝集・分散状態が季節により変動する機構を解明するために、スラリー中に溶出する鉄イオン濃度を測定した結果、原石粉碎時のスラリー温度が影響していることが分かった。原石粉碎時のスラリー温度が夏季には冬季より 20℃ 以上高くなっている結果、陶石からより多くの鉄イオンが溶出する。鉄イオン溶出により粒子はより負に帯電するため、粒子間により強い反発力が作用し、スラリーは高温で鉄イオンの溶出量が多い夏季には分散傾向に、逆に冬季には凝集傾向に移行することが分かった。

したがって、製造用スラリーの季節変動を抑制するためには、原石スラリー粉碎時の温度を一定に保つことが重要であることが分かった。

References

- 1) Kimura, T., K. Nakaushiro, H. Kariya, T. Mori and J. Tsubaki: "A study on optimizing dough plasticity for manufacturing insulators", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **47**, 539-544 (2010)
- 2) Shinohara, N., M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito and K. Uematsu: "Seasonal Variation of Microstructure and Sintered Strength of Dry-Pressed Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 3441-3446 (1999)
- 3) Shinohara, N., M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito and K. Uematsu: "Effect of Seasons on Density, Strength of Alumina", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **78**, 81-84 (1999)
- 4) Nies, C. W. and G. L. Messing: "Effect of Glass-Transition Temperature of Polyethylene Glycol-Plasticized Plasticized Polyvinyl Alcohol on Granule Compaction", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 301-304 (1984)
- 5) Seal, A., D. Chattopadhyay, A. Das Sharma, A. Sen and H. S. Maiti: "Influence of Ambient Temperature on the Rheological Properties of Alumina Tape Casting Slurry", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 2275-2283 (2004)
- 6) Pagnoux, C., M. Serantoni, R. Laucournet, T. Charier and J. Baumard: "Influence of the Temperature on the Stability of Aqueous Alumina Suspensions", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1935-1948 (1999)
- 7) Tomita, Y., L. Guo, Y. Zhang, N. Uchida and K. Uematsu: "Effect of Temperature on the Slurry Characteristics and Green Bodies of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2153-2156 (1995)
- 8) Ando, K., Z. Kato, N. Uchida, K. Uematsu and K. Saito: "Wetting of Aqueous Solutions of Organic Binder (PVA) on Sapphire and Quartz", *J. Mate. Sci.*, **24**, 4048-4051 (1989)