



Title	北朝鮮産カオリンのムライト生成に及ぼす鉍化剤の効果
Author(s)	小山田, 了三; 前田, 英穂
Citation	長崎大学教育学部自然科学研究報告. vol.33, p.107-114; 1982
Issue Date	1982-02-28
URL	http://hdl.handle.net/10069/32602
Right	

This document is downloaded at: 2018-11-18T04:25:52Z

北朝鮮産カオリンのムライト生成に及ぼす鉱化剤の効果

小山田了三・前田 英穂*

長崎大学教育学部工業技術科教室
(昭和56年10月31日受理)

The Effect of Several Mineralizers on the Mullitization
of North Korea Kaolin at 1000°C and 1150°C

Ryozo OYAMADA and Hideo MAEDA

Department of Technology, Faculty of Education
Nagasaki University Nagasaki 852
(Received Oct. 31, 1981)

Abstract

The mechanism of mullite formation of a North Korea kaolin sample was studied in the presence of mineralizers. Knead-formed samples containing 20 mol% of LiF, Li_2CO_3 , MgF_2 , MgO , CuF_2 , and CuO were sintered at 1000°C for 90 days and at 1150°C for 1 days. The mullite formed was determined by an X-ray diffraction method. Mullite yield (%) amounted to 16.5 for Li_2CO_3 , 18 LiF, 20.7 MgF_2 , 22.5 MgO , 27.7 CuF_2 and 29.3 CuO , and 19.7 (10mol%) Li_2CO_3 , at 1000°C, and 16.5 for Li_2CO_3 , 19.5 LiF, 32.7 MgF_2 , 36.7 MgO , 52.0 CuF_2 , 57.3 CuO and 22.6 (10 mol%) Li_2CO_3 , at 1150°C. All rate curves obtained follow the Tammann equation, where the mullite yield increases linearly with log of time and reaches to a saturation α_0 at a time t_0 . This rate equation does not coincide with those previously proposed, i. e. the pseudo-first order kinetics, the surface rate-and diffusion—determined reaction. Clearly the polarizability of cation and anion (Li : 0.03, Mg : 0.3, Cu : 3.0, F : 0.81, O : 3.0 (\AA^3)) of the added mineralizers have effect on the mullite yield. The larger the polarizability becomes, the more the mullite yield increases.

* 長崎県下県郡厳原町立内院中学校

1. 緒 言

ムライト生成に及ぼす鉱化剤の働きに関する報告は古くから見られるが、これらは添加鉱化剤がアルミノ硅酸塩のムライト生成率に及ぼす効果について述べたものが主であり、添加正負イオンの物性とムライト生成の関係に注目した報告例はきわめて少ない。

これに関して、Budnikov ら¹⁾ はカオリンに鉱化剤として長石、 H_3BO_3 、 $BaCl_2$ 、 TiO_2 、 NH_3VO_3 、 $MgCl_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $MnSO_4$ 、 $Fe(OH)_3$ を添加し、この中で4%— $MnSO_4$ 、4%— $CuCl_2$ 、4%— $MgCl_2$ のものがムライト生成に大きな効果を及ぼし、他のもの場合は、小さな効果しか得られないことを報告している。次いで Parmelee²⁾ らは、ムライト形成を促進する触媒として Zn, Li, Fe, Mn, Cl, および Mo の酸化物をあげ、B および Ca の触媒効果は小さく、K, Na, Ti, および Sn はその作用を妨げるとし、また Avgustinik³⁾ らは Al_2O_3 — SiO_2 混合物における金属正イオンの効果が正イオンの大きさと電荷に依存すると報告している。一方 Prabhakaram⁴⁾ はカオリナイトからクリストバライトおよびムライトが生成する際の Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} および Mg^{2+} 正イオンはクリストバライトの形成にのみ影響するとした。MacKenzie⁵⁾ はハロサイトのムライト化に28種の金属正イオンの効果を検討し、これらが核形成のために適当なエネルギーを持つ格子位置を供給する働きをするとした。また負イオンについては、添加鉱化剤中の負イオンのムライト化反応への効果を直接見るのではなく、ハロサイトに21種の負イオンを置換して検討し、これら負イオンの効果はイオンが大きいと格子へもぐり込むことが妨げられる結果、ムライト生成量が極端に減少すると結論した。そしてさらに、これから正負イオンの物性とムライト生成量の関係についても報告している。

筆者は先の報告⁶⁾⁷⁾ において、LiF を添加した低品位カオリン（ロウ石）を低温（700～1200°C）で焼成した結果について検討を行ない、比較的多量の（20mol%）の鉱化剤を用いたこのような方法が、高温反応の検討やその実験式の表示により示唆を与えることを示した。

そこで本研究においても、各種鉱化剤を添加した試料について、1000° および 1150°C で焼成を行ない、種々の添加正負イオンのムライト化に及ぼす効果、および鉱化剤の種類による反応機構の影響などについて検討することとした。

2. 実験方法

2.1. 試 料

原料として北朝鮮カオリン鉱石を用いた。これを砕粉して、水簸し、5 μ 以下の粉末試料を得た。この化学成分を Table 1 に示した。なお試料の鉱物成分は、100%ダイカイト (Al_2O_3 , $2SiO_2 \cdot 2H_2O$) である。

これに鉱化剤として LiF, Li_2CO_3 , MgF_2 , MgO, CuF_2 および CuO をそれぞれ 20mol% 添加して、棒状試料 (2g, 5mm ϕ) を作製した。これを 110°C で 24 時間乾燥後、縦型電気炉内で 1000° および 1150°C の温度で焼成した。1000°C での焼成の最大日数を 90 日とし、1150°C では 24 時間とした。各測定日ごとの試料のムライト生成率は X 線で測定した。

Table. 1 Chemical composition of North Korea kaolin

Chemical composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	Ig. loss
wt (%)	45.35	40.07	0.01	0.02	0.15	0.04	trace	0.33	trace	14.5
Theoretical value	46.5	39.5								14.0

2.2. ムライト生成率の決定

ムライト生成率についてのX線分析法は、前報⁷⁾と同様である。

3. 実験結果

3.1. ムライト生成率曲線

前報⁷⁾の検討方法に従い 1000° および 1150°C で焼成したムライト生成率と焼成時間の対数との関係を Fig 1, 2 に示した。この結果から以下のことが判った。

(1) ムライト生成率は鉍化剤の種類に関係なく、焼成時間の対数に対し直線的に増加し、1000°C ではその傾きはほぼ一定であるが、1150°C では差が生じる。

(2) 生成率は一定の飽和時間 t_0 の後、飽和成生率 α_0 に達する。また t_0 は Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} の順に長くなり同一正イオンではほぼ等しくなる。(Li⁺ の場合については後述する。)

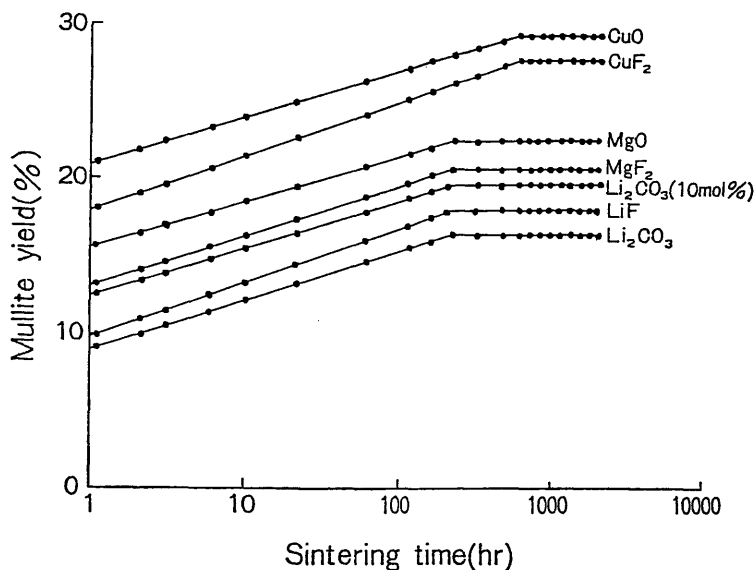


Fig. 1 Variation of mullite yield, plotted as a function of log of time at 1000°C

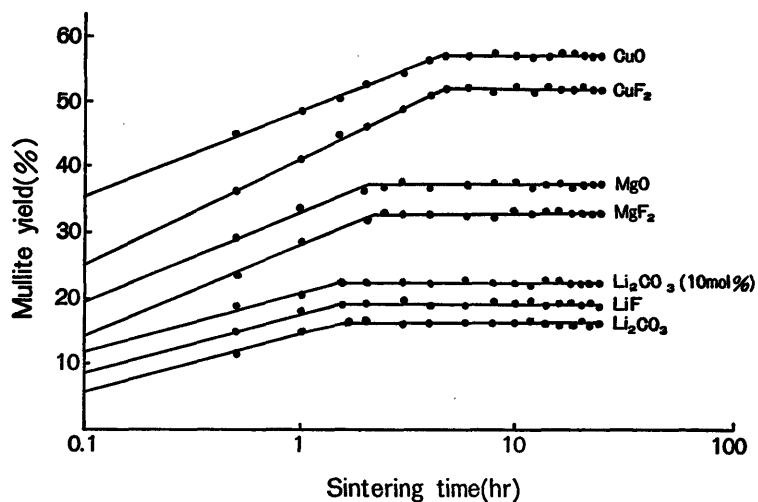


Fig. 2 Variation of mullite yield, plotted as a function of log of time at 1150°C

(3) 飽和ムライト生成率は、 Li_2CO_3 (20mol%), LiF , MgF_2 , MgO , CuF_2 , および CuO の順に大きくなる。

ここで Li の弗化物および酸化物の場合には、 Mg および Cu のそれらとは逆に、ムライト生成率の値に逆転が認められた。これは添加物の正イオン Li^+ の数を考慮すれば、20mol% Li_2CO_3 は LiF に比して Li^+ イオンを2倍含むことになるので、 Li_2CO_3 の濃度を10mol%に変えてムライト生成率の測定を行った (Fig. 1中の Li_2CO_3 (10mol%) の曲線)。この結果から Li^+ イオンの数が等しい時は、上記の他の鉍化剤と同様に酸化物の方が弗化物の場合より生成率が増加することが認められた。

またこの場合、飽和時間についても(2)の結果が成立つことが判る。

(4) 同一正イオンについて見れば、陰イオンとしての酸素が弗素に比べてムライト生成率を増す効果があることが判った。

〔生成率の関係式〕

上述(1)の結果からムライト生成率 α と焼成時間の対数 $\log t$ との間に、反応初期において直線関係を示す範囲が存在することが認められた。この焼成時間の範囲内では、両者の関係は、

$$\alpha = A + B \log t \quad (1)$$

なる Tammann 式で表わすことができる⁷⁾。ここで A , B は定数である。1000°C および 1150°C で焼成した場合の各鉍化剤における Tammann 式の常数值を Table 2 に示した。なお式(1)の内容は前報⁷⁾と同様であり、これはまたムライト化反応について Budnikov が示した式¹⁾と同様である。

また(2)に述べたように、Tammann 式の各々の定数 B の値 (Table 2) は1000°C で焼成

Table. 2 Experimental data for Tammann equation

	Mineralizer	Constant *		**	***		Mineralizer	Constant *		**	***
		A	B	t_s (hr)	α_s (%)			A	B	t_s (hr)	α_s (%)
1000°C	Li ₂ CO ₃	8.8	3.3	240	16.5	1150°C	Li ₂ CO ₃	14.6	8.6	1.7	16.5
	LiF	9.7	3.6	220	18.0		LiF	17.7	9.9	1.5	19.5
	MgF ₂	13.0	3.3	280	20.7		MgF ₂	28.7	14.6	2.0	32.7
	MgO	15.5	3.0	280	22.5		MgO	33.2	12.4	2.0	36.7
	CuF ₂	17.8	3.6	600	27.7		CuF ₂	41.5	16.6	4.5	52.0
	CuO	20.8	3.1	600	29.3		CuO	48.5	13.2	4.5	57.3
	Li ₂ CO ₃ (10mol%)	12.3	3.2	220	19.7		Li ₂ CO ₃ (10mol%)	21.1	9.0	1.5	22.6

* See eq. (1)

** t_s : Saturated time

*** α_s : Mullite yield at saturation

した場合、 $B=3.0\sim 3.6$ となり、1000°Cでは各々の定数Bの値はほぼ等しい。一方1150°Cでは $B=8.6\sim 16.6$ となった。このことは各鉱化剤および各焼成温度によって若干の差はあるが、北朝鮮産カオリンのムライト化反応がこの焼成温度では鉱化剤の種類に関係なく、Tammann式で表示できる型の反応であることを示していると言える。

4. 検 討

4.1. ムライト生成率に及ぼす鉱化剤の影響

次に各鉱化剤の影響について検討を行った。上述のように飽和ムライト生成率は各鉱化剤についてLiF、Li₂CO₃（以下Li₂CO₃については10mol%について考える）、MgF₂、MgO、CuF₂、CuOの順で増加した。また、LiFおよびLi₂CO₃を添加したものでは飽和時間は短くなり、MgF₂、MgO、CuFおよびCuOを添加したものでは飽和時間が長くなる。これは添加鉱化剤の効果を考慮に入れて次のように考えられる。

即ち、LiFおよびLi₂CO₃に共通するLi⁺の1価の正イオンおよび使用した2価正イオンの鉱化剤のCu²⁺、Mg²⁺2価正イオンは同一正イオン数においては、2価の正イオンは1価のそれに比し飽和ムライト生成率を大きくする効果はあるが、飽和時間を長くする。このことは同一正イオンに対する各正イオンの分極能 (Z_e/r^2iZ_e 電荷数, r イオン半径)が6配位ではほぼ等しく (Li:0.88, Mg:0.86, Cu:0.87), 分極率 (10cm³・²⁴)に差がある (Li:0.03, Mg:0.3, Cu:3.0)⁸⁾ こと、また負イオンについても分極率の差を考えると、負イオンの生成率への効果も、F (分極率0.81)⁸⁾ に比しO²⁻ (3.0)⁸⁾ がより大きく、これも分極率の大小と対応づけられる。したがって、ムライト生成率には分極率が重要な役割を果たしているように思われる。なお、Li₂CO₃がそれぞれ10および20mol%で生成率に差が出るのは、正イオン数が多いと核生成による微小粒の数が多くなり、互いにその成長を妨げることによるものと思われる。

ムライト生成に関して Avgustinik³⁾ らは、これがアルカリおよびアルカリ土類金属において、正イオンの大きさと電荷に依存するとした。また MacKenzie⁵⁾ はハロイサイトの生成率が100°C、4時間で Mg^{2+} 、 Li^+ 、 Cu^+ の順で大きくなる結果を得、これを金属-酸素結合力について図示して、これらが別のグループに属することを示している。本実験では、ムライト生成率は Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} の順で大きくなり、これらイオンの6配位半径がそれぞれ 0.740、0.72、および 0.73 であるから⁹⁾、イオン半径とムライト生成率とは直接関連づけられず、また、ムライト生成がイオンの侵入の影響を受けるとする結果は得られなかった。なおムライト生成率と正イオンの分極能の関係についても求めたが、本実験の範囲ではこの両者の間にも特別の相関関係は認められなかった。

4.2. 反応機構

次に鉱化剤を添加した場合のムライト化反応の機構について考察を行うため、反応理論式と実験結果の比較を行ない検討した。

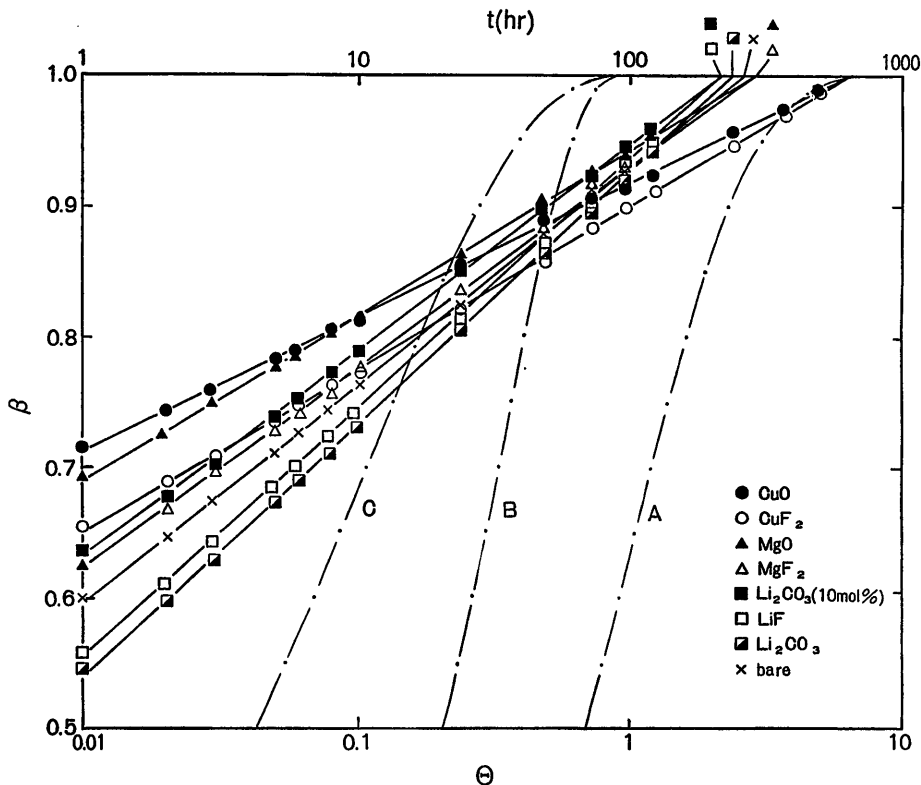


Fig. 3 Comparison of experimental results with several mineralizers added, with theoretical rate curves (1000°C)

$$A : -\ln(1-\beta) = \theta \text{ (eq(2))}$$

$$B : 1 - (1-\beta)^{1/3} = \theta \text{ (eq(3))}$$

$$C : [1 - (1-\beta)^{1/3}]^2 = \theta \text{ (eq(4))}$$

θ : Reduced time

各焼成温度における(A)擬一次反応, (B)表面反応律速反応, (C)拡散律速反応の3つの反応過程は, それぞれ

$$(A) \text{ 擬一次反応} \quad -\ln(1-\beta) = K_1 t = \theta_1 \quad (2)$$

$$(B) \text{ 表面反応律速反応} \quad 1 - (1-\beta)^{1/3} = K_2 t = \theta_2 \quad (3)$$

$$(C) \text{ 拡散律速反応} \quad [1 - (1-\beta)^{1/3}]^2 = K_3 t = \theta^3 \quad (4)$$

で与えられる (Fig 3, 4のA, B, C)。ここで β は飽和値を1とおいたときの各反応時の反応率, K_1, K_2, K_3 は反応速度定数, $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ は還元時間である⁷⁾。

理論式および反応率(β)を $\log t$ の関数として Fig. 3 および 4 に図示した。図では理論式によるものと, 各測定試料の実験値が図に入るように θ と t を適宜重ねた。

Fig. 3, 4 から種々の鉱化剤の反応曲線を各反応理論式と対比すると, A, B, Cの各反応に対していずれの反応曲線も一致しないことが認められた。したがって, 各種の鉱化剤を添加したムライト化反応は, 擬一次反応, 表面反応律速反応, および拡散律速反応のいずれにも対応しない。すなわち添加鉱化剤の効果は生成率の増大および生成時間に影響を与えるが, 反応の形には影響を与えないことがわかる。

なお, これらの反応は前回の報告⁷⁾を参照すると核形成律速反応であると考えられる。

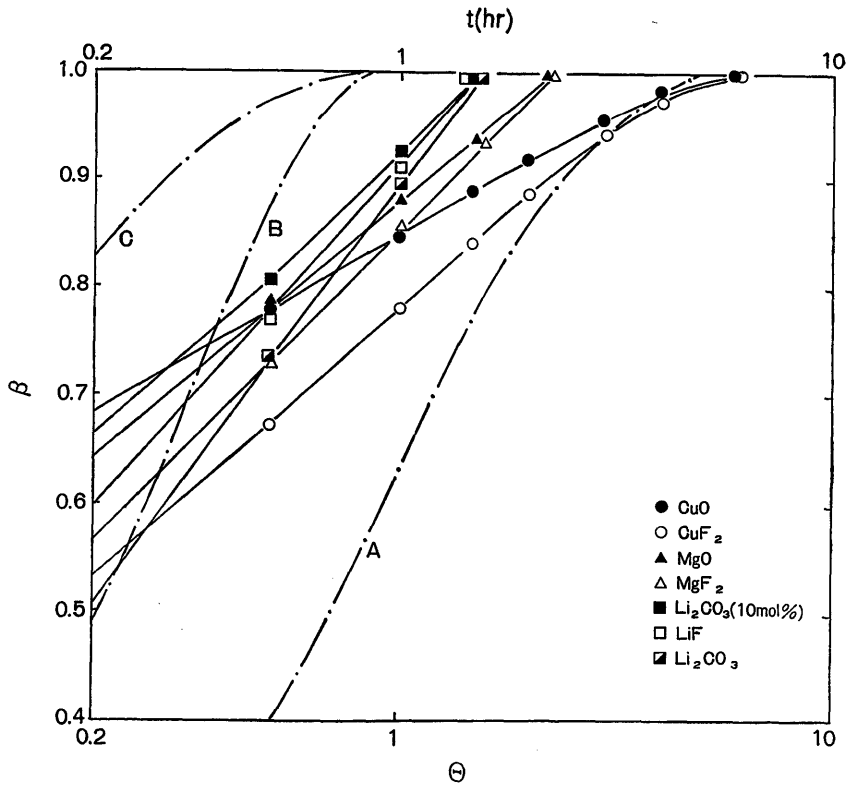


Fig. 4. Comparison of experimental results with several mineralizers added, with theoretical rate curves (1150°C)

5. 結 論

北朝鮮カオリンに鉍化剤として、20mol %の LiF, Li₂CO₃, MgF₂, MgO, CuF₂ および CuO を添加し、1000° および 1150°C の温度で焼成した場合のムライト化反応について検討を行ない次の結果を得た。

(1) 飽和ムライト生成率は LiF, Li₂CO₃ (10mol %)、MgF₂, MgO, CuF₂, CuO の順で増加し、生成率は正負イオンの分極率の大きいものほど増大する。

(2) 各焼成温度において鉍化剤の種類に関係なくムライト生成率 α は焼成時間の対数 $\log t$ に比例して増加し、Tammann 式が成り立つ。また飽和時間 t_0 は分極率の大きいイオンの方が長くなる。

(3) 1000°C では Tammann 式の定数 B は、焼成温度の高低および鉍化剤の種類に関係なくほぼ一定の値を示す。

(4) 2価の正イオンは1価のイオンに比べて飽和ムライト生成率を増加し、飽和時間を長くする効果をもたらす。

(5) 鉍化剤を添加したムライト反成機構は、擬一次反応、表面反応律速反応、および拡散律速反応のいずれの反応とも対応せず、前報⁷⁾と同様にこの反応は核形成律速と考えられる。

文 献

- 1) P. P. Budnikov and K. M. Shmukler, J. Appl. Chem. USSR., **19** 1029-36 (1946)
- 2) C. W. Parmelee and A. R. Rodriguez, J. Am. Ceram. Soc., **25** 1-10 (1942)
- 3) A. L., Avgustinik, A. F. Nazarenko, and V. A., Sviridenko, Zur. Prikl. Khim.,
- 4) P. Prabhakaram, Trans. Brit. Ceram. Soc., **67** 105-25 (1968)
27, 782 (1954)
- 5) K. J. D. MacKenzie, Trans. Brit. Ceram. Soc. **68** 97-101 (1969), *ibid* **68** 101-3 (1969)
- 6) R. Oyamada, Yogyo-Kyokaishi **89** 156-61 (1981)
- 7) R. Oyamada, DENKI KAGAKU, **49**, 286-92 (1981)
- 8) 桐山良一, 桐山秀子, 構造無機化学 I, 共立出版 (1979) p. 248
- 9) 同上 p. 237~p.238