

粘土电泳处理法

日本电气試験所
技 师 駒形作次
技术員 岩坂良以

輕工業出版社

內容簡介

本書介紹了鉛筆用粘土電泳處理的研究及其實驗成果，借以證明通過電泳處理能去除粘土雜質，用這種精制過的粘土來製造鉛筆的鉛芯，可以提高質量，同時介紹了應用此法進行石墨的精制試驗，同樣獲得良好結果。這個試驗，對於改善鉛芯的質量提供了新的方法。這個方法在捷克、德國、日本等工廠已實地使用。目前我國亦正在進行這個項目的研究。本書所述的試驗結果，可供有關方面作參考。

粘土電泳處理法

日本電氣試驗所 技師 駒形作次
技術員 岩坂良以
郭子春 譯 吳熒梅 校

*
輕工業出版社出版
(北京市廣安門內北廣路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第(00)號
北京市印刷一廠印刷
新华書店發行

*
 787×1092 公厘 $\frac{1}{32} + \frac{24}{82}$ 印張 • 55,000 字

1958年10月第1版
1958年10月北京第1次印刷
印數：1—1,400 定價：(10) 0.27 元
統一書名：15042 • 357

粘土电泳处理法

日本电气試驗所 技師 駒形作次
技术員 岩坂良以

郭子春 譯 吳羹梅 校

輕工業出版社

1958年·北京

目 录

引 言	3
第一章 关于电泳法处理鉛笔用粘土的基本实验	4
第一节 膠化剂	5
第二节 粘土颗粒的电泳淀积	9
第三节 粘土颗粒的电泳度	18
第四节 电泳淀积物的物理及化学性能	23
第二章 关于电泳处理鉛笔用粘土的試驗	26
第一节 試驗裝置	26
第二节 實驗結果及其意見	28
第三节 實施例	41
第三章 鉛芯的檢驗仪器	42
第一节 減度的測定	43
第二节 滑度的測定	46
第三节 強度的測定	49
第四章 电泳法处理的粘土对鉛芯性能的影响	51
第五章 电泳法处理鉛笔制造用石墨的情况	53
第六章 結論	54

引　　言

粘土颗粒在水中系帶陰電，如放置陽電場中，它便向陽極進行電泳。因此，將粘土放置水中，用適當的方法，使它充分地分散而成為均勻的泥漿後再利用這種電泳的現象，使它的顆粒淀積在電極上面，便能加以處理。這個方法是在本世紀初期由史維林(Schwerin)氏創造的，現在在捷克及德國的幾個工廠已經實地在使用。在這個時期中，關於以電泳法處理粘土及粘土泥漿的各種物理化學性能方面已有相當多的研究，其最具有代表性的有歐爾曼特(Ormandy)，布來寧格(Bleininger)，柯爾(Kohl)及柯梯斯(Curtis)諸人等的研究。

關於電泳法處理粘土問題，在試驗所中以前有齋藤幸男氏及著者等，曾就日本產粘土做了二三個試驗，之後才把這個方法應用到鉛筆製造用的粘土，反覆地做了一些試驗。用電泳法處理顆粒細的物質是有好處的，這是大家都知道的，但對於經過這個處理法的原料，能制出怎樣的鉛芯，以及有多少效果等等的實際問題，我們因為見聞不多，亦沒有找到任何有關的資料，所以我們認為這些試驗的結果，可供有關方面作為參考資料，又當我們在開始研究這個方法的時候，日本鉛筆株式會社(日本鉛筆股份有限公司製造廠)也在計劃採用這種方法，現在已經在實地使用了。關於粘土處理的實際例子及製造鉛筆用石墨，我們同樣地也進行了處理和試驗，這些試驗的結果也一併加以介紹。

第一章　关于电泳法处理鉛笔用 粘土的基本实验

制造鉛芯所用的粘土首先要求颗粒细，又不可含有砂粒及其他成块状的杂质。此外对于它的物理和化学性能方面的要求也相当多，但是关于这些性能上的要求及它们互相间的关系等的研究，到现在似乎还没有得到肯定的结论。为了满足上面的第一个条件，应用电泳法来处理粘土是可能的。至于应用这种处理方法是否能够满足其它性能的要求，确是一个疑问，但由于这种要求本身还不够明确，因此这里暂时不加以考虑，现只是将电泳法对第一个条件能否满足及其满足的程度作了检查。如果要考虑到全部条件，那么也只有用电泳法处理的粘土做成鉛芯来加以比较的方法，即从其结果来肯定其优缺点，关于此点将在第四章说明。

关于电泳法处理粘土问题，布来宁格（Bleininge）氏等曾说：这个方法的精制作用只限于在最初分散放置的时候有效，而在电泳沉积操作过程中，虽然可以将云母，氧化铁及游离矽酸等的粗大的颗粒去除，但它们的细小颗粒却仍然夹积在粘土中，不能清除出来。就是说：粘土经过全部处理过程之后，可以得到颗粒微细的泥浆，但如果单从电泳沉积操作方面来看，则它的主要作用也不过是将颗粒微细的泥浆（这些是用普通压滤器难于过滤的泥浆）加以浓缩脱水而已。现在著者正在使用的浓度的泥浆来说，我们不完全否定这个理论；但不能将电泳的操作看做和浓缩脱水完全一样。因为

著者⁽¹⁾⁽²⁾曾就稀薄的混合分散系做过电泳的实验，其结果发现各成份分散系虽然受到互相影响，但如部份各自分离而不是统一行动。换言之，其行动即分离的程度虽有问题，但从物理性能方面看，可能得到颗粒微细而大小均匀的泥浆，其中一部份可能也受到化学精制的作用。这一点与前项有关连，应加明确。

为了满足上面的要求和目的，本章拟根据实验结果，就电泳法处理粘土所需要的胶化剂，粘土泥浆的各种性能，在电泳沉积时各种得率的关系及电泳沉积物的物理化学性能等基本事项加以介绍，试料所用的粘土是日本羣馬县产的藤川粘土（漂洗前），它略带青灰色，是有代表性的制造铅笔用的粘土。

第一节 胶化剂

粘土颗粒在水中一般是带阴电的，所以有适当量的硷类存在时，即起“分散”作用，而形成安定的分散系。我们在上面已经说过，粘土浆在分散后，放置时间内的精制作用如何，是和粘土浆的浓度有很大关系的，所以选择合宜的电解质及使用合适的粘土浆浓度是很重要的。据说，除电解质外，还有某种胶体也是好的。我们是使用下面的胶化剂：

- (1) 氢氧化钠 (NaOH)
- (2) 氢氧化钾 (KOH)
- (3) 铵 (NH₄OH)

註：(1) 駒形作夫：电气三学会第八回联合大会講演論稿 123 (1933年)

(2) 駒形作夫，岩坂良以，喜多村雄：电气學会杂志 54 (1934年5月)

- (4) 水玻璃(矽酸鈉) (Na_2SiO_3)
- (5) 草酸銨 [C₂O₄(NH₄)₂]
- (6) 氫氧化鋇 [Ba(OH)₂]
- (7) 消石灰 [Ca(OH)₂]
- (8) 阿拉伯樹膠

取这些不同濃度的溶液 15 c.c. 於試管中，加入粘土各3克（粘土的重量百分率为 20%）用振盪機振盪 3~4 小時後，放置一夜。然後用肉眼來檢驗其分散的情況，以便預計膠化劑的使用量，或者先求得粘土的含有率（用泥漿的全重量除粘土含量所得的百分率）來決定合適的各種膠化劑的使用量。由於溶液的種類不同，所以所得的結果也各有不同，其中有的是粗細顆粒的分離，情況雖好，而分散系並不穩定，也有分散系很穩定，反而粗細顆粒及雜質並沒有分離出來，即全體成份都混合在一起的，這些都不能符合於我們的要求，我們要求的標準是：砂質等能夠分離出來，在一定範圍內較粗的顆粒亦能分離，顆粒細並且能形成穩定的分散系。本來膠化作用的機構，在選定膠化劑時是一個很重要的依據，有時還用膠化離子及膠化劑的作用對於雙電層的影響來說明它的，但如粘土這樣複雜的試料，這種觀察是很困難的，這裡不能簡單地加以說明。

茲將各種膠化劑合適的使用量及其粘土含有率列于表1。

在表 1 所列膠化劑中，分散度最穩定的是氫氧化鈉。水的性能亦有相當顯著的影響，我們這個試驗是採用日本東京市內的自來水，如採用純度較高的水，則膠化劑的用量應適當的減少，而其分散情況可能也有些不相同。

粘土的濃度不同時，膠化劑的用量也應不同，現在根據使用氫氧化鈉的試驗結果來加以說明：這個試驗是用四種不

表 1 膠化剂的种类和合适的用量及泥漿中粘土的含有率

膠化剂种类	合适的用量	粘土的含有率
氯 氧 化 鈉	1/750 規度	9.0%
氯 氧 化 鉀	0.1%	8.2%
阿 磷 尼 亞 硫	0.05%	8.7%
水 玻 璃 鐵	0.1%	8.5%
草 酸 銨	0.1%	8.9%
氯 氧 化 銀	0.1%	7.0%
消 石 灰	—	—
阿 拉 伯 树 膠	0.1%	10.8%

同濃度的粘土泥漿做比較的，就是 15%，20%，22.5% 及 25% 的粘土泥漿。處理的方法和以前所說的相同，各種粘土泥漿中的粘土含有率及全粘土重量中的分散粘土重量百分比如表 2 所示。

表 2 所列的四种粘土中，25% 粘土均能使粘土中的砂質及粗的顆粒分散而混合在一起，所以不適用。其它三种均

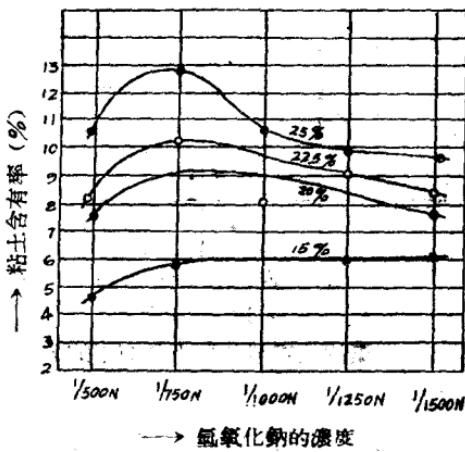


圖 1 不同濃度泥漿中的粘土含有率

符合于这个要求，而 15% 粘土应以氢氧化鈉溶液 1/1500 規度液为宜，20% 及 22.5% 粘土应以 1/750 規度液为宜（參看圖 1）。

又关于不同浓度的泥漿的比重与分散粘土的干燥重量这两者之间的关系如圖2，这是通过原点的直線，从液体部份的比重变化不大这一事实看来，是容易判断的。圖2的實驗式是：

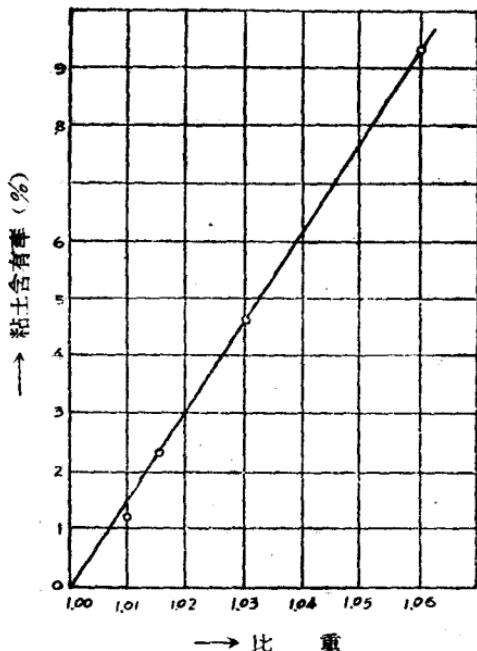


圖 2 泥漿的比重与其粘土含有率的关系

ρ 是泥漿的比重, w 是泥漿 1 c.c. 中的干燥粘土重量。

表 2 不同濃度泥漿中的分散粘土含有率

	氯氧化鈉濃度	粘土含有率	全粘土中的分散 粘土含有率(重量)
15%粘土	1/500 規度	4.58%	32.0%
	1/750	5.77	38.3
	1/1000	6.00	40.0
	1/1250	6.05	40.3
	1/1500	6.10	40.7
20%粘土	1/500 規度	7.35%	36.7%
	1/750	9.00	45.0
	1/1000	7.60	38.0
	1/1250	8.36	41.8
	1/1500	7.75	38.7
22.5%粘土	1/500 規度	8.10%	36.2%
	1/750	10.10	44.8
	1/1000	8.20	36.3
	1/1250	9.00	40.0
	1/1500	8.50	37.8
25%粘土	1/500 規度	10.70%	42.7%
	1/750	12.90	51.7
	1/1000	10.60	42.4
	1/1250	9.90	39.6
	1/1500	9.80	35.6

第二节 粘土颗粒的电泳淀积

将上面的泥浆灌满在装置两个电极的电解槽中，然后通直流电压时，粘土颗粒即向阳极进行电泳，终于淀积在阳极面上。在本节想说明这个淀积的要点。

试验装置（见图3）是由两块平行的平板构成阴阳两个电极，平板用金属镍制成，它的面积均为36厘米²（6厘

米×6 厘米），兩個電極間距
離為5厘米。沉淀電極（陽電極）
系用紗布包好的。

（一）膠化劑的影響

試料系使用第一節表1中
的20%粘土（即加入適當量的
的电解溶液的泥漿）。在做這個
試驗以前，應先考慮兩個因
素即電流密度和處理時間，因為
它們對於沉淀有相當的影響。
我們是預先考慮到沉淀的
穩定狀態，選定了電流密度為

8毫安/厘米²，時間為4分鐘和6分鐘兩種，在處理時間中用
調整電壓的辦法來保持一定的電流。這樣將沉淀的粘土很小心地和沉淀電極一道取出、稱量後，放入100°C乾燥器中乾燥，時時稱其重量，以達到恆重時之重量為乾燥重量。這個
試驗的結果如表3及表4。

表3 各種膠化劑對於電泳沉淀的影響(其一)

膠化劑	電壓(伏特)				耗電量 瓦特 小時	沉淀 物重量 (克)	干燥物 重量 (克)	沉淀物 的粘土 含有率 (%)	干燥重 量 克/平 方分米 /時	干燥重 量 公斤/千 瓦小時
	1分 鐘	2分 鐘	3分 鐘	4分 鐘						
1/750 N-NaOH	64	61	58.5	57.5	1.17	14.2	2.7	19.0	113	2.31
0.1% KOH		82		76	1.61	21.1	3.5	16.6	146	2.17
0.05% NH ₄ OH	64		60		1.25	16.4	2.8	17.1	117	2.24
0.1% Na ₂ SiO ₃	87	85	78	74	1.58	16.8	1.5	8.0	63	0.95
0.1% C ₂ O ₄ (NH ₄) ₂		74		78	1.43	14.6	2.1	14.4	88	1.47
0.1% Ba(OH) ₂		90		82	1.73	14.5	2.0	13.8	83	1.15
0.1% 阿拉伯樹膠	72	71	70	65	1.36	12.5	2.7	21.6	113	1.41

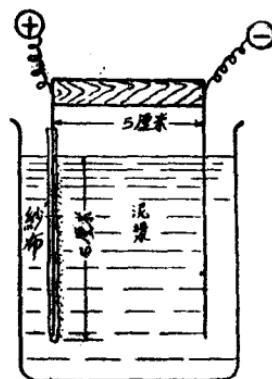


圖3 靜止電極式電氣沉淀
試驗裝置

表 4 膠化剂的种类对于电泳淀积的影响(其二)。

膠化剂	电 壓 (伏特)					耗瓦 特积 电小 量时 量物 重	淀积 量(克) 干燥 燥重 量(克)	粘率 (%) 含有	干燥重 量公 斤/分 米 ² / 时	干燥重 量公 斤/仟 瓦 小时
	1分 鐘	2分 鐘	3分 鐘	4分 鐘	5分 鐘					
1/750 N-NaOH	63.5	58.5	58.5	57.5	55	53	1.70	19.5	4.0	20.5
0.1% KOH		79		70		63	2.20	26.5	5.0	18.8
0.05% NH ₄ OH		60		57		55	1.69	23.2	4.0	17.2
0.1% Na ₂ SiO ₃	82	78	77	76	73	68	2.23	21.3	3.3	15.5
0.1% C ₂ O ₄ (NH ₄) ₂		77.5		79		78.5	2.22	22.4	3.7	16.5
0.1% Ba(OH) ₂		88				73	2.43	21.0	3.5	16.7
0.1% 拉阿伯树膠	77	75	72	66.5	66.5	64	2.07	18.0	4.0	22.2

由这个試驗說明，除使用膠化剂草酸銨时之外，电压一般都是随时间的增加而減少的，使用草酸銨时的电压是随时间而增加的。这个电压与時間的关系，对于淀积物的稳定性有相当的影响。

从上面的實驗看來，以氫氧化鈉及銨較好，此時所用的水对于膠化作用有相当大的影响，這一点已在前节說过，它对于淀积同样也有显著的影响，如水的导电性大，则能促进电气分解，使公斤/仟瓦小时降低。

(二) 电流密度的影响

上面的試驗系在8毫安/厘米²的条件下进行的。为了測驗电流密度的影响，曾用同样的裝置在10, 8, 6, 4毫安/厘米²及处理時間6分鐘的条件下进行試驗，其試驗的結果如表5。

从表5看來，可以明白电流密度对于淀积物有相当大的影响，即电流密度愈減少，淀积物愈不稳定，在4毫安/厘米²的时候，已經显出很不稳定的情况，在此数值以下要將淀积

८

电流密度对于电泳淀积的影响

1/750 規度氯化鈉溶液							干燥重量 公斤/千瓦小时
电流密度 毫安/厘米 ²	电压(伏特)		耗电量 大分小分 (瓦特/小时)	沉积物重量 (克)	干燥重量 (克)	粘土含有率 (%)	
	10	8	6	4	4	4	
10	99	92	87	3.49	26.0	4.8	18.5
8	83	77	72	2.13	24.9	4.5	18.0
6	64	61	58	1.35	21.1	3.7	17.5
4	44	43	42	0.63	17.0	2.9	17.0

1) 1/750 規定氯化鈉溶液

(2) 1/500 溶液浓度氯化铯溶液						
电流密度 毫安/厘米 ²	电压(伏特)					
	二分钟	四分钟	六分钟	八分钟	十分钟	十二分钟
10	138	121	101	88	69	44.5
8	94	92	88	65	43	45
6	69	65	63	43	43	45
4						

((2)) 1/500 規度氫氧化鈉溶液

(3) 0.05% 钼溶液

电流密度 毫安/厘米 ²	电压(伏特)		耗电量 二分之一分钟(瓦特小时)	堆积物重量 (克)	干燥重量 (克)	粘土含有率 (%)	干燥重量 克/分米 ² /时	干燥重量 公斤/千瓦·小时
	二分之一分钟	四分钟						
10	111	111	110	3.66	34.3	6.3	18.4	1.72
8	68	68	68	1.96	25.0	4.6	18.4	2.35
6	50.5	50	50	1.08	18.5	3.1	16.8	2.86
4	32	32	32	0.46	13.8	2.3	16.7	4.99

(4) 0.1% 水玻璃溶液

电流密度 毫安/厘米 ²	电压(伏特)		耗电量 二分之一分钟(瓦特小时)	堆积物重量 (克)	干燥重量 (克)	粘土含有率 (%)	干燥重量 克/分米 ² /时	干燥重量 公斤/千瓦·小时
	二分之一分钟	四分钟						
10	114	109	103	4.06	27.9	4.9	17.6	1.36
8	88	90	88	2.54	23.5	4.0	17.0	1.11
6	65	64	63	1.39	19.0	3.2	16.8	89
4	43	42	41	0.64	15.7	2.4	15.3	67

物取出，确实相当困难。

又如电流密度减少，淀积重量亦随之而减少，耗电量也减少，而公斤/仟瓦小时反而增加(参看圖13)，但不能根据这个情况便以为电流密度小就是一个有利条件。因为如果这样，则在这种情况下，为了要取得某种重要的淀积物，往往会造成种种不利的条件，若盲目地扩大其裝置，而且使淀积物的含水量增加，克尔梯斯(Curtis)氏曾以 f 为这时的比較数值提出下面的公式：

这公式是把各种因素都看做同样的重要因素(Weight), 但实际上是由于它的使用目的, 使用状态, 电费, 固定资本及固定资本的利息等各种因素, 来决定其重要与否的, 在理论上应该是:

但現在根據克爾梯斯 (Curtis) 氏的意見，假定各種因素都同樣重要，則在 $\alpha = \beta = \gamma = 1$ 時，得表 6，即電流密度與 f 的關係。

表 6 电流密度与 f 之关系

电流密度 毫安/厘米 ²	公斤/仟瓦小时×(公斤/平方分米/时)×(粘土含有率)			
	1/750 規度氯 化鈉	1/1500規度氯 化鈉	0.05%氯	0.1%水玻璃
10	3410	2380	5530	2890
8	4750	3560	5530	2990
6	4930	4160	3730	3500
4	6340	8730	3730	4030

从表 6 可以看出，除 0.05% 氨的情况下，一般的都是

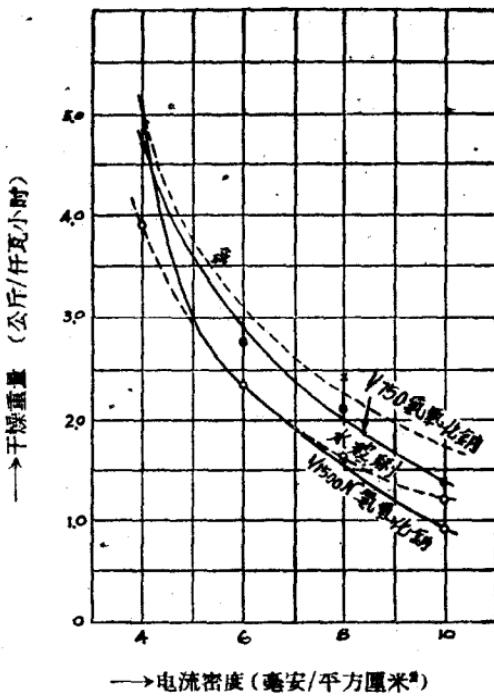


圖4 电流密度与电泳沉积干燥重量的关系

說明在电流密度小的时候， f 值是增大的，这在氢氧化鈉的时候更特別显著。

如不把 β 看做是一个重要因素，那么，在电流密度逐渐增加的时候就有利于 f 值的增大，但电流密度过分增大时，其結果会在短時間內侵蝕損害電極面，因此受到了一定的限制，这在 10 毫安/厘米²时已受到相当显著的侵蝕損害，反之如把 β 看做是重要的因素那么在电流密度在較小的时候，才是有利，但此时的淀积是不稳定的，如上面已經說过，在用氢氧化鈉的时候就可能在 4 毫安/厘米²以下，即在这种情况下，可以判断的是，如果不把 β 看做重要因素，则电流密度是以