火山作用と関係ある無定形ケイ酸の性質とその応用的研究

第30報　天然産無定形ケイ酸の結晶化におよぼす水熱酸処理の影響

島　田　欣　二*

STUDIES ON THE PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICA HAVING SOME CONNECTION WITH THE VOLCANIC ACTION AND ITS INDUSTRIAL APPLICATION

XXX　ON THE EFFECT OF HYDROTHERMAL ACID TREATMENT UPON THE CONVERSION OF NATURAL AMORPHOUS SILICA TO CRYSTALLINE

Kinji SHIMADA

It has made an experiment on the conversion of natural amorphous silica to crystalline. Samples used as natural amorphous silica were Makizono geyserite from Kagoshima pFefecture, Yuzawa white earth from Akita prefecture, and Matsuo silicious rock from Iwate prefecture. Powder samples that were suspended in the ten percent acid solution of HCl, H_2SO_4, HNO_3 or H_3PO_4, were treated 3 hours in the autoclave at 150°C.

After the hydrothermal acid treatment, samples were heated 2 hours at 1300°C. By the X- ray difraction method, it was made examination of the effect of hydrothermal acid treatment on the conversion of natural amorphous silica to crystalline.

As the results, it was found that the rate of conversion of amorphous to crystalline silica was strongly influenced by the hydrothermal acid treatment. The rate of amorphous to crystalline silica was stimulated by HCl, but was retarded by oxy-acid such as H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4.

Received May 31, 1962.

1. 緒　　論

前報[1]においてシリカゲルを水熱処理または硫酸，塩酸，硝酸およびリン酸の5～30%溶液に浸漬し，120～200°C に3～8時間水熱処理を行ない，さらにその水熱および水熱酸処理を行なつたものを 800～1200°C に加熱して，シリカゲルの結晶化におよぼす水熱および水熱酸処理の影響について考察し，シリカゲルは水熱処理により結晶化が早められ，また水熱処理を行なつたものを加熱すると未処理のシリカゲルに比較して結晶化が早いことを認めた．なお，水熱酸処理では酸素酸でない塩酸のときは結晶化が早められるが，酸素酸の硫酸，硝酸およびリン酸では遅くなり，処理時間の長いほど，また処理温度の高いほど結晶化が遅れることを報告した．

さらに，本報では天然産無定形ケイ酸についてシリカゲルの場合と同様，水熱処理あるいは水熱酸処理を行ない，その結晶化におよぼす影響について検討を加えた．

2. 実験および実験結果

実験に供した天然産無定形ケイ酸はすでに報告したもので，(1) 温泉沈殿物であるケイ華の代表例として牧園ケイ華を[2)3)4)]，(2) 温泉作用により火山岩が変質して生成したものの代表例として湯沢白土[5)]を，(3) 硫気作用により火山岩が変質して生成したものの代表例として松尾ケイ石[6)]を用いた．

まず，これらの粉末試料 5g を坂下式オートクレーブ（ステンレス製，容量 100cc）中に入れ，蒸留水または塩酸，硫酸，硝酸およびリン酸の10%溶液 50cc を加え，150°C に3時間保持，冷却後試料を乾燥濾紙で濾別し，10数回温湯で洗つて 110°C に8時間乾燥器中で乾燥したものをX線試料とした．さらに，この

* 応用化学教室

ような処理を行なつたものの1gを白金ルツボに入れ，電気炉中 1300°C に2時間加熱したものについてもX線試験を行ない，水熱および水熱酸処理の天然産無定形ケイ酸の結晶化におよぼす影響について考察した．

X線装置は理学電機社製計数管自記式のもので，30 KV, 13mA, 時定数2秒，計数管回転速度 2°θ/min, 記録紙送り速度 10 mm/min, 計数率 1600 count/sec, Ni フィルターによる CuK_α 線を使用した．試料の水熱処理および水熱酸処理，さらにそれらを加熱したもののX線回折図を図1～図6に示した．

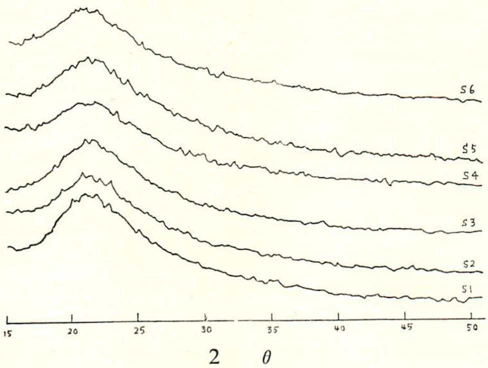
また，X線回折図の回折角—回折強度の最強の回折強度を示す低温型クリストバライト (101) 面および α-石英 (10$\bar{1}$) 面について，半値幅 B[7] を求め $t=k\lambda/B\cos\theta$ なる関係から結晶子の見掛けの大きさの比較値 t を計算し，その結果を表1に示した．ただし，λ は X線の波長で CuK_α=1.542Å とし，k は粒子の形状による係数で 0.89 とした[8)9)10)]．表1中の h_c/h_Q は α-クリストバライトの最強線 d=4.05Å の強度 h_c と α-石英の最強線 d=3.35Å の強度 h_Q の比を示すものである．

表1 試料の処理条件とその結果

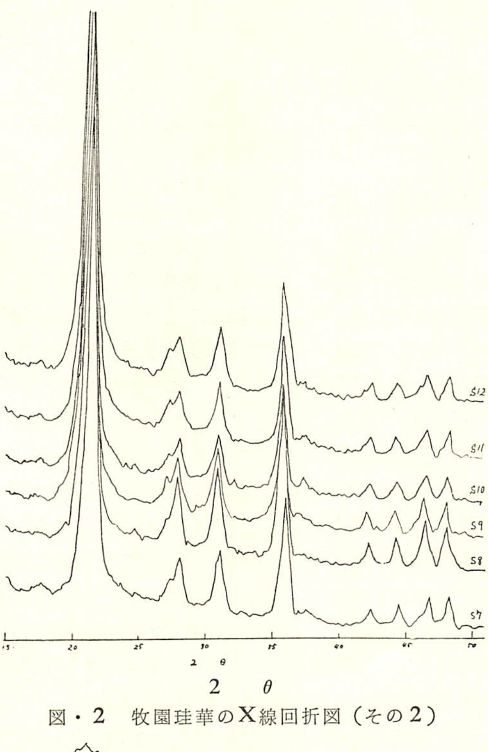
試料番号	試料名称	試料の処理条件	結晶の大きさ (Å)		h_C/h_Q
			αクリストバライト	α石英	
S 1	牧園ケイ華	原石	12	—	—
S 2		蒸留水で 150°C, 3時間水熱処理	14	—	—
S 3		10% HCl で 〃	16	—	—
S 4		10% H_2SO_4 で 〃	10	—	—
S 5		10% HNO_3 で 〃	11	—	—
S 6		10% H_3PO_4 で 〃	11	—	—
S 7		S1 を 1300°C, 2時間加熱	338	—	—
S 8		S2 を 〃	380	—	—
S 9		S3 を 〃	373	—	—
S 10		S4 を 〃	311	—	—
S 11		S5 を 〃	280	—	—
S 12		S6 を 〃	280	—	—
S 13	湯沢白土	原石	36	—	—
S 14		蒸留水で 150°C, 3時間水熱処理	37	—	—
S 15		10% HCl で 〃	50	—	—
S 16		10% H_2SO_4 で 〃	40	—	—
S 17		10% HNO_3 で 〃	36	—	—
S 18		10% H_3PO_4 で 〃	36	—	—
S 19		S13 を 1300°C に2時間加熱	339	—	—
S 20		S14 を 〃	386	—	—
S 21		S15 を 〃	373	—	—
S 22		S16 を 〃	320	—	—
S 23		S17 を 〃	386	—	—
S 24		S18 を 〃	373	—	—
S 25	松尾ケイ石	原石	224	435	0.92
S 26		蒸留水で 150°C, 3時間水熱処理	224	566	0.86
S 27		10% HCl で 〃	224	435	0.92
S 28		10% H_2SO_4 で 〃	224	566	0.87
S 29		10% HNO_3 で 〃	224	435	0.91
S 30		10% H_3PO_4 で 〃	224	435	0.91
S 31		S25 を 1000°C に2時間加熱	226	419	0.95
S 32		S25 を 1300°C に2時間加熱	320	323	8.33
S 33		S26 を 〃	339	323	11.00
S 34		S27 を 〃	339	303	11.00
S 35		S28 を 〃	320	419	1.73
S 36		S29 を 〃	273	377	3.00
S 37		S30 を 〃	373	343	6.60

3. 実験結果の考察

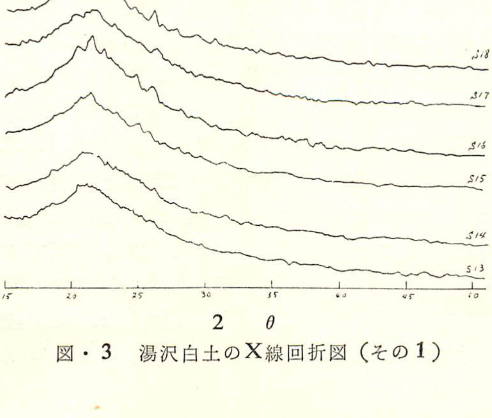
3-1 牧園ケイ華の 150°C, 水熱処理および 10%塩酸，硫酸，硝酸およびリン酸溶液による水熱酸処理物のX線回折図を図1のS1～S6に示した．牧園ケイ華原石のX線回折図はシリカゲルに類似し，α-クリストバライトの最強線 d=4.05Å を頂点とする幅の広い



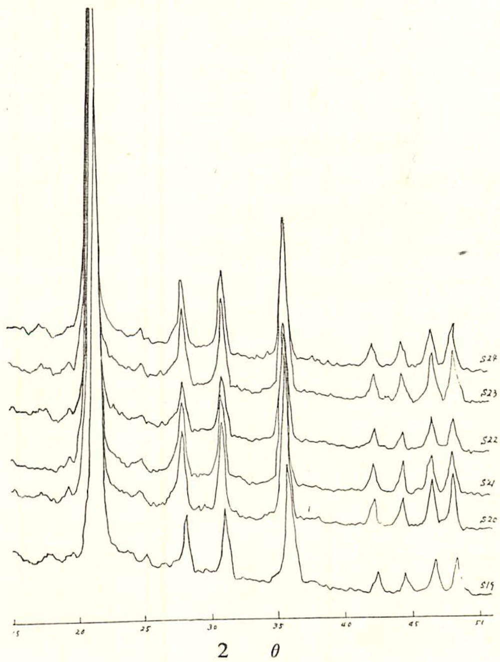
図・1　牧園珪華のX線回折図（その1）



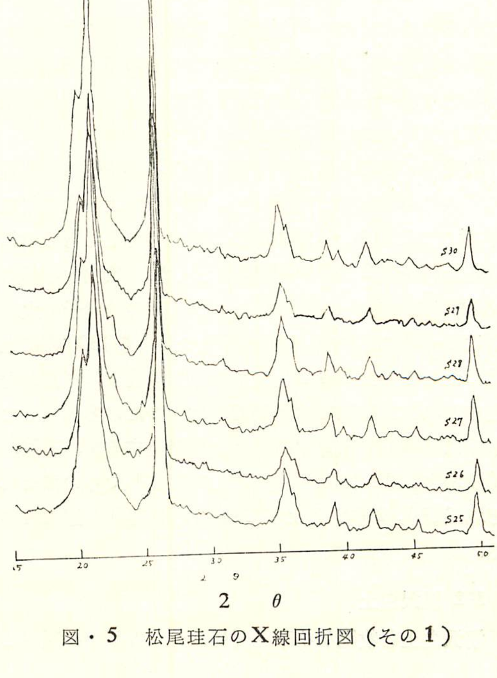
図・2　牧園珪華のX線回折図（その2）



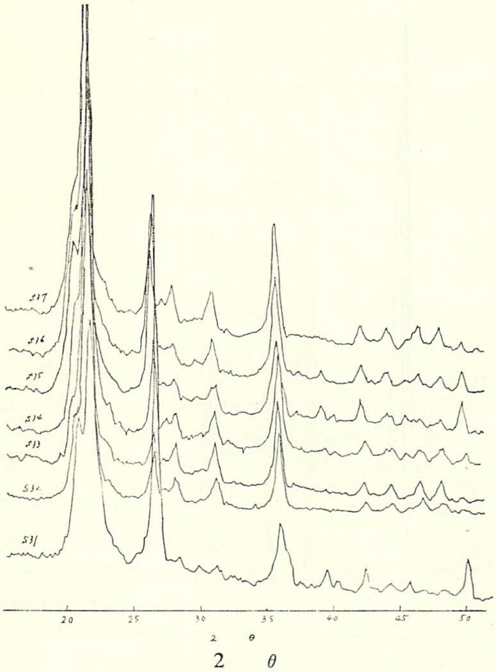
図・3　湯沢白土のX線回折図（その1）



図・4　湯沢白土のX線回折図（その2）



図・5　松尾珪石のX線回折図（その1）



図・6 松尾珪石のX線回折図（その2）

勾配をもつたX線回折図で，無定形ケイ酸を主成分とするものである．2の方法で求めた原石の α-クリストバライトの結晶子の大きさは 12Å 程度で 150°C, 3時間水熱処理で 14Å を示し，わずかに結晶の発達が認められる．また，10%塩酸，硫酸，硝酸およびリン酸溶液を用いて水熱処理を行なつたもののうち，塩酸の場合は 16Å と結晶の成長を認めたが，その他の酸の場合はかえつて結晶が小さくなつた．

牧園ケイ華の未処理および 150°C, 3時間水熱処理あるいは10%塩酸，硝酸，リン酸溶液による水熱処理を行なつたのち，1300°C に2時間加熱したもののX線回折図を図2のS7～S12に示した．牧園ケイ華の 1300°C 加熱物の α-クリストバライトの結晶子の大きさは 338Å で，水熱処理を行なつたのち1300°Cに加熱したものでは380Å と未処理の加熱物より結晶が発達する．また，塩酸で水熱処理を行なつたのち加熱したものは 373Å で未処理の場合より発達するが，硫酸，硝酸およびリン酸で水熱処理して加熱したものはそれぞれ 311Å, 280Å および 280Å で結晶化が遅れている．

3-2 湯沢白土

湯沢白土も牧園ケイ華と同様，シリカゲルに類似した X線回折図を示し，無定形ケイ酸を主成分とするものである．湯沢白土の原石および 150°C, 3時間水熱処理あるいは各種無機酸による水熱処理を行なつたもののX線回折図を図3 S 13～S 18 に示した．湯沢白土の場合も牧園ケイ華の場合と同様，水熱処理および塩酸による水熱処理を行なうと結晶化が早められるが，硫酸，硝酸およびリン酸による水熱処理を行なうと結晶化が遅れる．

さらに，このような水熱処理あるいは水熱酸処理を行なつたのち，1300°C に加熱したもののX線回折図は図4 S 19～S 24 に示す通りで，この場合も牧園ケイ華と同様水熱処理あるいは水熱塩酸処理を行なつたのち加熱したものは 386Å あるいは 373Å で未処理の 339Å より結晶が発達している．しかし，硫酸による水熱処理を行なつたのち加熱したものは 320Å で結晶化が遅れている．

3-3 松尾ケイ石

松尾ケイ石は牧園ケイ華や湯沢白土とは異なり，純粋な無定形ケイ酸ではなくて，玉ずい質石英やたん白石を含んでいる．その原石および水熱処理あるいは塩酸，硫酸，硝酸，リン酸等による水熱処理物のX線回折図を図5 S 25～S 30 に示した．松尾ケイ石のX線回折図は図5に示すとおり，α-クリストバライトと α-石英の回折線が明瞭に認められ，その α-クリストバライトの最強線 d=4.05A の回折線は石英の d=4.21Å と重なるため前述の方法では α-クリストバライトの結晶子の見掛けの大きさの正確な比較値を求めることはできないが，外挿法によつて求めた結果を表1に示した．また，前述の方法で α-石英の結晶の見掛けの大きさの比較値を求めるとともに，α-クリストバライトと α-石英の強度比 h_c/h_Q を求めた．

水熱処理あるいは水熱酸処理によつては α-クリストバライトおよび α-石英の結晶の発達は明らかでないが，このような処理を行なつたのち 1300°C に2時間加熱したものでは図6 S 31～S 37 に示すとおり，その効果が明瞭にあらわれている．すなわち，松尾ケイ石の原石中の α-クリストバライトは 224Å, 1000°C に加熱すると 226Å, 1300°C では 320Å と加熱温度の上昇とともに逐次増大するとともに α-石英は原石で 435Å であつたものが，1000°C で 419Å, 1300°C で 323Å と減少する．そして，その h_c/h_Q は原石で 0.92, 1000°C で 0.95, 1300°C で 8.33 と増大した．水熱処理を行なつたのち 1300°C に加熱したものでは h_c/h_Q が

11.00で未処理物を加熱したものに比較して α-クリストバライトの強度が強まつている．また，水熱塩酸処理を行なつたものを加熱すると水熱処理と同様 h_c/h_Q が 11.00 で α-クリストバライトの強度が強まるとともに α-石英の強度が急に減少する．

それに対して，硫酸による水熱処理を行なつたのち 1300°C に加熱したものの h_c/h_Q はわずかに 1.73 であり，硝酸による水熱処理を行なつたのち加熱したものでは 3.00，リン酸による水熱処理を行なつたのち加熱したものでは 6.60 という結果が得られた．

以上の点から，α-石英の α-クリストバライト化に際しても水熱処理および酸素酸でない塩酸による水熱処理はその転移を早め，酸素酸である硫酸，硝酸およびリン酸による水熱処理はその転移を遅らせ，特に酸素酸の中でも硫酸がもつともその転移を遅らせる．

4. 結　　論

天然産無定形ケイ酸の代表例として，それぞれ成因の異なる牧園ケイ華，湯沢白土および松尾ケイ石を試料とし，これらを水熱処理または硫酸，塩酸，硝酸およびリン酸の10%溶液に浸漬し，150°C，3時間水熱処理をない，さらにその水熱処理および水熱酸処理を行なつたものを 1300°C に2時間加熱して，天然産無定形ケイ酸の結晶化におよぼす影響について考察し，天然産無定形ケイ酸はシリカゲルと同様水熱処理によつて結晶化が早められ，また水熱処理を行なつたものを加熱すると未処理のものに比較して結晶化が早いことを認めた．なお，酸による水熱処理では酸素酸でない塩酸のときは結晶化が早められるが，酸素酸の硫酸，硝酸およびリン酸では遅くなり，特に硫酸による水熱処理の場合はいちじるしい．

また，α-石英の α-クリストバライト化の転移速度も水熱処理あるいは酸による水熱処理で影響をうけ，水熱処理を行なつた松尾ケイ石を加熱した場合，未処理のものの加熱よりも転移速度が早められ，酸による水熱処理では酸素酸でない塩酸の場合は転移速度を早めるが，酸素酸である硫酸，硝酸およびリン酸で水熱処理して加熱すると転移速度が遅くなり，特に硫酸による水熱処理を行なつたものではいちじるしい．

文　　献

1) 島田，日化，**81**，422 (1960)
2) 島田・小牧，日化，**79**，938 (1958)
3) 島田・小牧，窯協誌，**62**，607 (1954)
4) 島田・東，日化，**80**，1115 (1959)
5) 島田・東，日化，**81**，226 (1960)
6) 島田，日化，**80**，601 (1959)
7) H. P. Klug, L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures" p. 530 (1954) Jhon Wiley & Sons.
8) W. L. Bragg, "The Crystaline State" Vol. 1, p. 189 (1933)
9) C. C. Murdock, Phys. Rev. **31**, 304 (1928)
10) B. E. Warren, Zrist. **99**, 488 (1938)

本研究に際し，御指導戴いた九州大学工学部伊藤尚教授に深謝の意を表します．また，多量のX線回折図を心よく作成していただいた新日本窒素肥料株式会社水俣工場上妻博宜氏，鶴田氏に感謝致します．本論文は昭和36年4月2日日本化学会第14年会において報告したものである．