

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23報 CaO-SiO₂系化合物のN/2塩酸溶解性

島 田 欣 二*

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

REPORT XXIII N/2 HCl SOLUBILITY OF CaO-SiO₂ SYSTEM

Kinji SHIMADA

The mixtures of CaO and SiO₂ (mol ratio 1:1, 2:3, 2:1 and 3:2) were heated 0.5-3 hrs. at 1000°C-1250°C and cooled gradually in the muffle furnace or quenched in ice water. The solubility of SiO₂ to N/2-HCl of those samples 3 hrs. heated at 1000°C was 3.24-6.85%, and 1100°C 4.46-8.66%, but at 1250°C it rapidly increased up to 14.16-14.35%. Moreover, it was seemed that the solubility to N/2-HCl of those samples cooled gradually in the muffle furnace was greater than the samples quenched in ice water.

At the observation of relation between those formed compounds and their solubility by the application of X-ray test to those samples, β -2CaO.SiO₂, γ -2CaO.SiO₂, CaO.SiO₂ (?), cristobalite, CaCO₃ and Ca(OH)₂ were found existing.

Received June 8, 1961.

緒 論

ケイ酸の植物に対する肥効については、近年論議されており、たとえば Okawa¹⁾ はケイ酸は稲および大麦の生理にとって重要な成分であることを力説し、特にこれらの若い時期には栄養剤として有効であるのみならず、土壤中にケイ酸が多量に含まれていると寒害から稲を保護することができると述べている。また、Lipman²⁾ はヒマワリの生育にケイ酸が効果があるとしケイ酸が土壤中に多量に含まれていると、ヒマワリの種の収穫が増加するという。また、小野寺ら³⁾ は土壤の栄養剤として膠質ケイ酸を加えると稲の生育に必要なカリの吸収がよくなるとも述べている。

ケイ酸がどのような形で植物の組織に入つて行き、植物の生理にどのような作用をおよぼすかは難かしい問題であるが、とにかくケイ酸が植物、特に稲、麦等の生育に良好な影響を与えることは、よく知られた事実であつて「ケイカル肥料」、「マイマグ肥料」という商品名で市販されている。

しかし、そのようなケイ酸-石灰系肥料およびケイ酸-マグネシア系肥料の生成反応および構成鉱物と酸溶解性との関係等の基礎的な面については、あまり研究されていないので、本報においてはシリカゲルと石灰との焼成反応およびその反応生成物と酸溶解性との関係について考察する。

実験および実験結果

1. シリカゲルと石灰との各種混合焼成物のN/2 塩酸に対するケイ酸の溶解量

シリカゲル (Davison Chemical Corporation, U. S. A. 製, クロマトグラフ用最純シリカゲル, 10%水分含有物) と炭酸カルシウム (和光製薬, 特級) を CaO : SiO₂ のモル比が 1:1, 2:3, 2:1 および 3:2 になるように混合して白金ルツボに入れ, 1000~1250°C の各温度に 0.5~3 時間一定温度に保持した後, 冷却して, その焼成物についてケイ酸肥料公示分析法⁴⁾ にしたがつて, ケイ酸の溶解量を求めた。すなわち, 1000~1250°C の各温度に焼成した試料 1g を 250cc メスフラスコにとり, 0.5 N 塩酸 (20°C 以下のときは 20°C に温めた 0.5N 塩酸を用いる) 150cc

* 応用化学教室

を加えて、1分間30回転のフリマゼ器で1時間ふりまぜたのち、標準線まで水を加えてよく混合して乾燥濾紙で濾過する。この濾液を磁製皿にとり、湯浴上で蒸発乾涸し常法により溶出したケイ酸を定量した。

第1表にシリカゲルと石灰の各調合物の焼成条件およびその焼成物の0.5N塩酸に対するケイ酸の溶解量を示した。

第1表中の備考欄の急冷とはCaO:SiO₂の種々のモル比の混合物を1000~1250°Cの各温度に0.5~3時間、一定時間保持して加熱後、ただちに電気炉(エレマツフル炉 10cm×10cm×20cm)の扉を開いて、焼成試料を入れた白金ルツボを取り出して水中に投入して急冷したものである。また、徐冷とは同じ電気炉中で一定温度に一定時間加熱後、常温まで電気炉

第1表 シリカゲルと石灰との各種混合焼成物のN/2塩酸に対するSiO₂溶解量

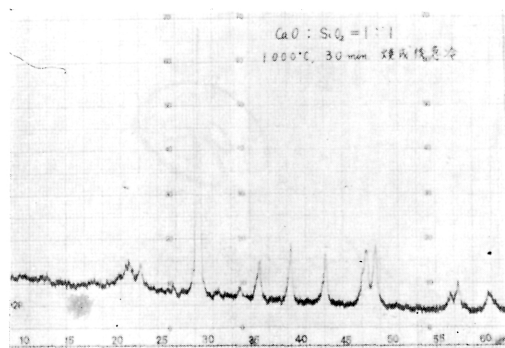
試料番号	CaO : SiO ₂ (モル比)	処理温度 (°C)	処理時間 (hrs)	SiO ₂ 溶解量 (%)	全SiO ₂ に対する溶解率(%)	備	考
S 1	1 : 1	1000	0.5	3.77	7.28	急	冷
2	"	1000	0.5	3.19	6.16	徐	冷
3	"	1000	1	6.50	12.56	"	"
4	"	1000	3	6.87	13.24	"	"
5	"	1100	0.5	4.07	7.86	急	冷
6	"	1100	0.5	4.56	8.81	徐	冷
7	"	1100	1	3.59	6.94	"	"
8	"	1100	3	8.66	16.74	"	"
9	"	1250	0.5	3.84	7.42	急	冷
10	"	1250	0.5	9.97	19.27	徐	冷
11	"	1250	1	14.42	27.88	"	"
12	"	1250	3	14.46	27.95	"	"
13	2 : 3	1000	0.5	4.77	7.73	急	冷
14	"	1000	0.5	6.39	10.36	徐	冷
15	"	1000	1	5.38	8.72	"	"
16	"	1000	3	5.19	8.41	"	"
17	"	1100	0.5	5.71	9.26	急	冷
18	"	1100	0.5	5.30	8.59	徐	冷
19	"	1100	1	6.11	9.91	"	"
20	"	1100	3	8.22	13.33	"	"
21	"	1250	0.5	7.20	11.68	急	冷
22	"	1250	0.5	10.14	16.48	徐	冷
23	"	1250	1	14.16	22.97	"	"
24	"	1250	3	14.16	22.97	"	"
25	2 : 1	1000	0.5	3.68	10.40	急	冷
26	"	1000	0.5	3.15	9.03	徐	冷
27	"	1000	1	3.61	10.34	"	"
28	"	1000	3	3.24	9.28	"	"
29	"	1100	0.5	3.63	10.40	急	冷
30	"	1100	0.5	3.48	9.97	徐	冷
31	"	1100	1	4.76	13.64	"	"
32	"	1100	3	6.82	19.55	"	"
33	"	1250	0.5	6.22	17.83	急	冷
34	"	1250	0.5	11.98	34.34	徐	冷
35	"	1250	1	14.95	42.86	"	"
36	"	1250	3	13.80	39.56	"	"
37	3 : 2	1000	0.5	5.98	14.35	急	冷
38	"	1000	0.5	4.31	10.34	徐	冷
39	"	1000	1	4.61	11.06	"	"
40	"	1000	3	5.10	12.24	"	"
41	"	1100	0.5	4.98	11.95	急	冷
42	"	1100	0.5	4.03	9.67	徐	冷
43	"	1100	1	4.74	11.37	"	"
44	"	1100	3	4.46	17.20	"	"
45	"	1250	0.5	8.77	21.05	急	冷
46	"	1250	0.5	13.11	31.46	徐	冷
47	"	1250	1	14.04	34.34	"	"
48	"	1250	3	14.38	34.51	"	"

中で徐冷したものである。

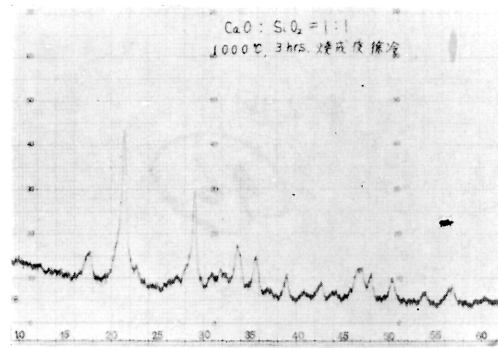
CaO : SiO₂ の 1 : 1, 2 : 3, 2 : 1, 3 : 2 等各種モル比の混合物を 1000~1250°C に 0.5~3 時間加熱したもの N/2 塩酸に対する SiO₂ の溶解量は第 1 表に示すとおり、焼成温度の上昇とともに増大し、同じ

焼成温度では焼成時間の長いほど溶解量は大きい。

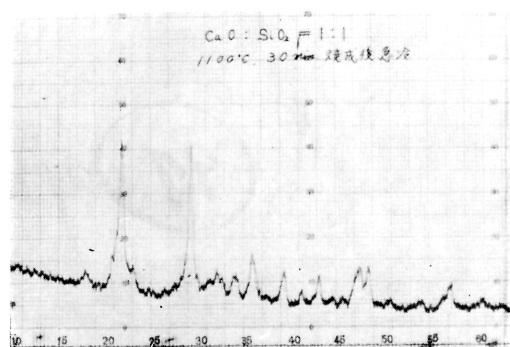
1000~1100°C の焼成の場合は焼成後、急冷しても徐冷しても、その SiO₂ の溶解量にはほとんど差は認められないが、1250°C 焼成の場合はいずれのモル比の場合でも徐冷した方が SiO₂ の溶解量が多い。



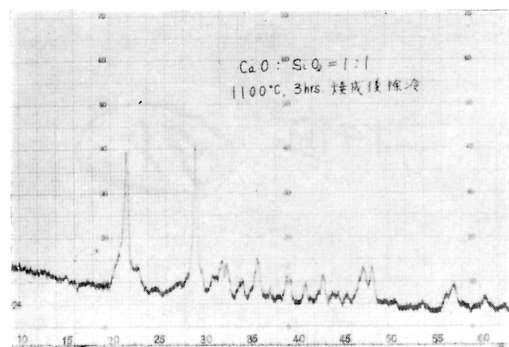
第 1 図 CaO : SiO₂ = 1 : 1
1000°C, 30 分焼成後急冷 (S1)



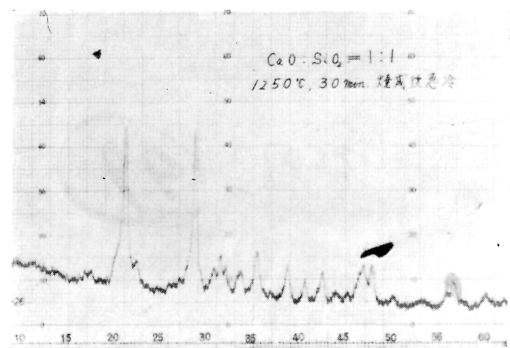
第 2 図 CaO : SiO₂ = 1 : 1
1000°C, 3 時間焼成後徐冷 (S4)



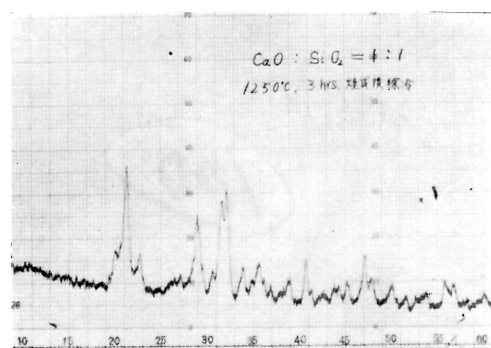
第 3 図 CaO : SiO₂ = 1 : 1
1100°C, 30 分焼成後急冷 (S5)



第 4 図 CaO : SiO₂ = 1 : 1
1100°C, 3 時間焼成後徐冷 (S3)



第 5 図 CaO : SiO₂ = 1 : 1
1250°C, 30 分焼成後急冷 (S9)

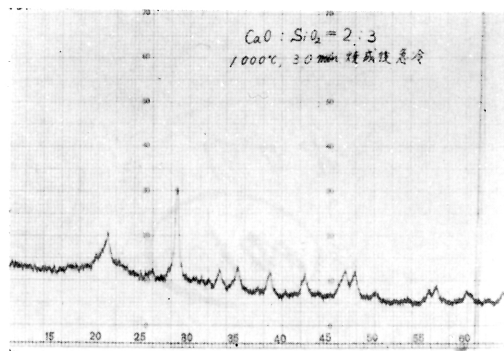


第 6 図 CaO : SiO₂ = 1 : 1
1250°C, 3 時間焼成後徐冷 (S12)

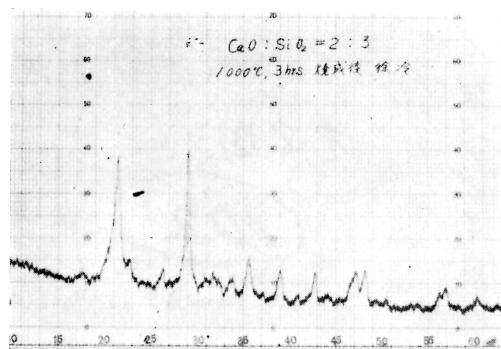
2. シリカゲルと石灰との各種混合焼成物の構成鉱物とそのN/2塩酸に対するケイ酸の溶解量との関係

1. と同一の $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ の 1 : 1, 2 : 3, 2 : 1 お

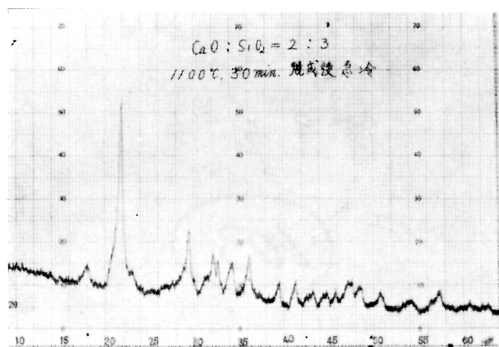
よび 3 : 2 のモル比になるように混合した試料の 1000 ~ 1250°C 焼成物について X 線回折を行ない、それらの焼成物中の構成鉱物を同定するとともに、その N/2 塩酸に対する SiO_2 の溶解量との関係について検討した。



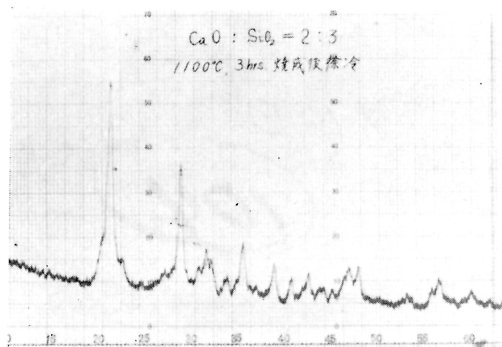
第7図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 3$
1000°C, 30分焼成後急冷 (S13)



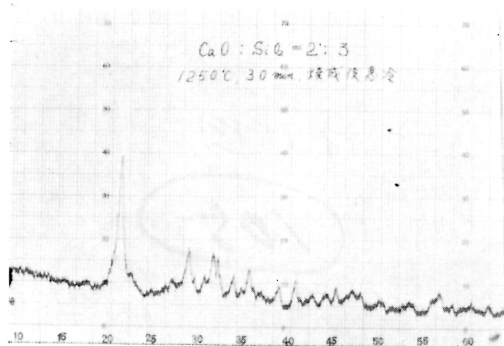
第8図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 3$
1000°C, 3時間焼成後徐冷 (S16)



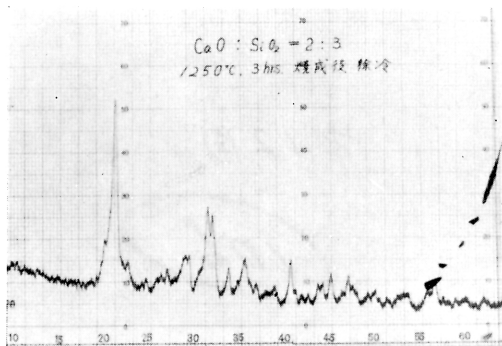
第9図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 3$
1100°C, 30分焼成後急冷 (S17)



第10図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 3$
1100°C, 3時間焼成後徐冷 (S20)



第11図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 3$
1250°C, 30分焼成後急冷 (S21)

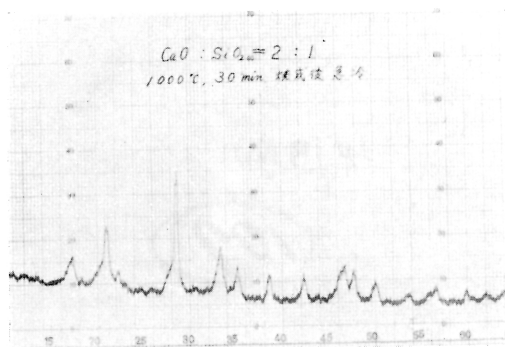


第12図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 3$
1250°C, 3時間焼成後徐冷 (S24)

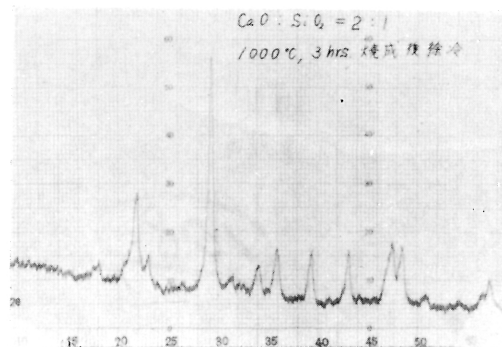
X線は Ni フィルターによる $\text{CuK}\alpha$ 線を使用し、30KV, 14mA, 時定数 2 秒, 計数率 1600 count/sec の条件で、理学電機社製計数管自記式 X 線回析装置によつて行なつた。生成鉱物の同定は久保ら⁵⁾, Bogus⁶⁾ 山口ら⁷⁾ の著書によつた。X 線回析図の代表的なも

のを第 1～第24図に示す。

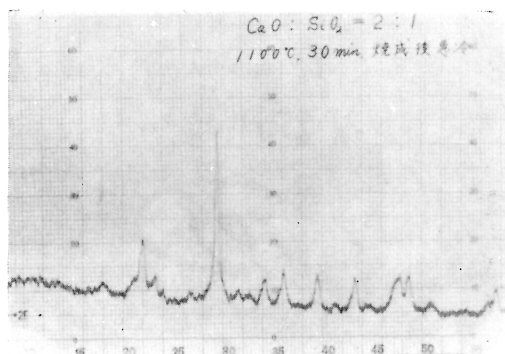
1000°C 焼成物では $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ のモル比が 1 : 1, 2 : 3, 2 : 1 および 3 : 2 のいずれの混合割合のものでも、類似した回析線が現われている。すなわち、3.30 Å, 2.49Å, 2.28Å, 2.10Å および 1.92Å の回析線は



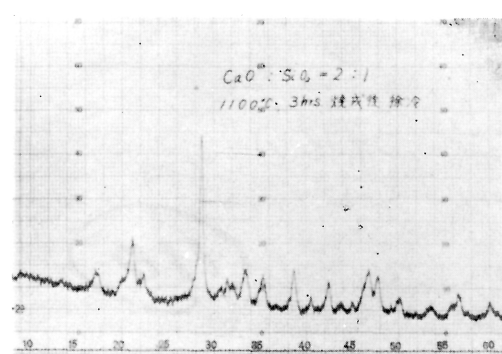
第 13 図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$
1000°C, 30 分焼成後急冷 (S25)



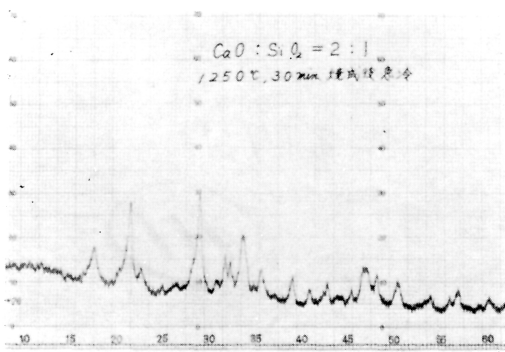
第 14 図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$
1000°C, 3 時間焼成後徐冷 (S28)



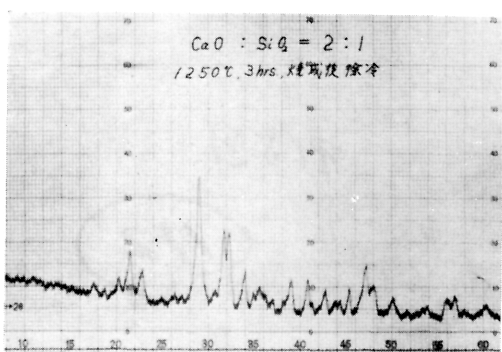
第 15 図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$
1100°C, 30 分焼成後急冷 (S29)



第 16 図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$
1100°C, 3 時間焼成後徐冷 (S32)



第 17 図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$
1250°C, 30 分焼成後急冷 (S33)

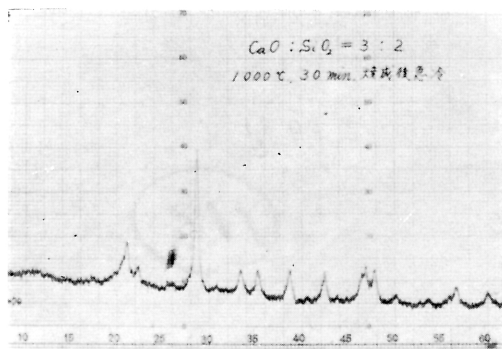


第 18 図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$
1250°C, 3 時間焼成後徐冷 (S36)

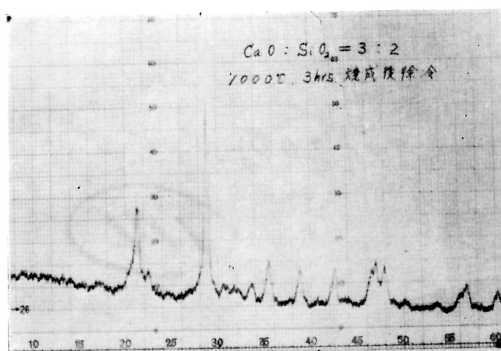
未反応の炭酸カルシウムの回折線で、 4.07\AA の α クリストバライトの最強線に相当する回折線が現われている。そのほか、水酸化カルシウムの特徴線 2.60\AA および 1.80\AA の回折線が認められる。また、焼成時間が長く、かつ徐冷したものでは焼成時間が短かく、急

冷したものに比較して α クリストバライトの回折線がより強く現われており、炭酸カルシウムの回折線が弱くなる。

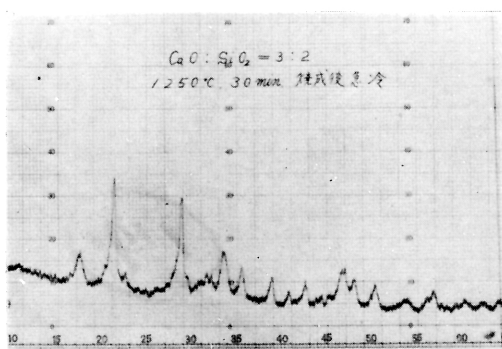
いずれにしても、ケイ酸石灰塩の回折像がほとんどいずれのモル比の場合でも明瞭に現われていないこと



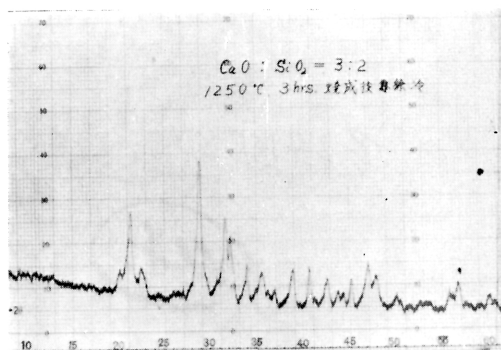
第19図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 2$
1000°C, 30分焼成後急冷 (S37)



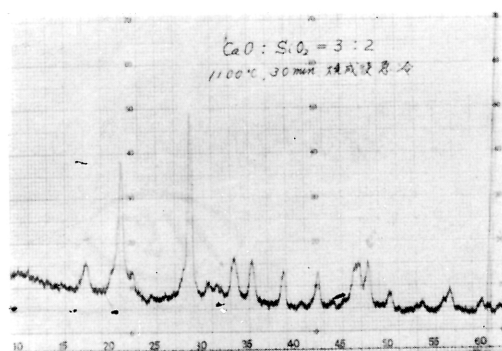
第20図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 2$
1000°C, 3時間焼成後徐冷 (S40)



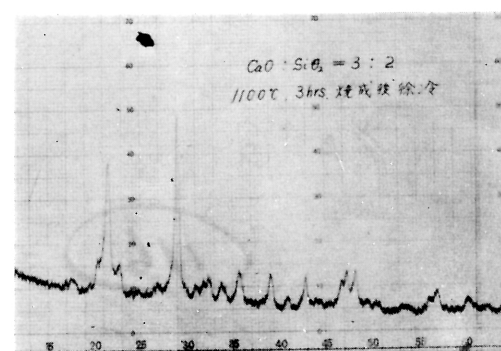
第21図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 2$
1100°C, 30分焼成後急冷 (S41)



第22図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 2$
1100°C, 3時間焼成後徐冷 (S41)



第23図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 2$
1250°C, 30分焼成後急冷 (S45)



第24図 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 2$
1250°C, 3時間焼成後徐冷 (S48)

から、ケイ酸石灰塩の生成量がわずかであるために、 1000°C 焼成物の 0.5 N 塩酸に対する SiO_2 の溶解量は僅少であつて、 $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ のモル比 $1 : 1$ の場合 $3.19 \sim 6.87\%$ 、 $2 : 3$ の場合 $4.77 \sim 5.19\%$ 、 $2 : 1$ の場合 $3.15 \sim 3.63\%$ および $3 : 2$ のモル比の場合は $4.31 \sim 5.10\%$ にすぎない。

1100°C 焼成物では $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ のモル比 $1 : 1$ 、 $2 : 3$ 、 $2 : 1$ および $3 : 2$ のいずれのものでもケイ酸石灰塩の回析像が現われている。しかし、ケイ酸石灰塩の回析像は極めて類似しているの、その同定の確定はできないが、いずれの混合比の場合でも $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ あるいは $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に相当する 2.78\AA 、 2.73\AA 、 2.61\AA 、 2.54\AA 、 2.44\AA 、 2.18\AA 、 2.04\AA および 1.98\AA 等の回析線が現われている。このケイ酸石灰塩の回析線が強まるにしたがつて、炭酸カルシウムの回析線が弱まるが、 α クリソバライトの回析線が強まってくるので、未反応のケイ酸が結晶化することを示している。

また、焼成温度は同じ 1100°C でも、焼成時間が長くかつ徐冷したものは、焼成時間が短く急冷したものに比較して、ケイ酸石灰塩の回析強度が多少強く現われている。 1100°C 焼成物 $\text{N}/2$ 塩酸に対する SiO_2 の溶解量は $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ のモル比が $1 : 1$ の場合 $4.07 \sim 8.66\%$ 、 $2 : 3$ の場合 $5.30 \sim 8.22\%$ 、 $2 : 1$ の場合 $3.48 \sim 6.82\%$ および $3 : 2$ のモル比では $4.03 \sim 4.98\%$ の溶解量を示しており、 1000°C 焼成物より SiO_2 の溶解量が増大する。また、一般に焼成時間が長く、徐冷したものの方がその溶解量も大きい。

1250°C 焼成物では $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ のモル比が $1 : 1$ 、 $2 : 3$ 、 $2 : 1$ および $3 : 2$ のいずれの場合でも、その X 線回析像は極めて類似しており、 β あるいは $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の回析像が強まってくる。この β あるいは $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 以外のケイ酸石灰塩の生成の確認はできなかった。 1250°C に加熱すると急激に 0.5 N 塩酸に対する SiO_2 の溶解量が増加するので、ケイ酸石灰塩の生成量が急増したことを示している。すなわち、

$\text{CaO} : \text{SiO}_2$ のモル比 $1 : 1$ の場合 $3.84 \sim 14.46\%$ 、 $2 : 3$ の場合 $7.20 \sim 14.16\%$ 、 $2 : 1$ の場合 $6.22 \sim 14.95\%$ および $3 : 2$ のモル比では $8.77 \sim 14.38\%$ に急増する。

結 論

$\text{CaO} : \text{SiO}_2$ のモル比 $1 : 1$ 、 $2 : 3$ 、 $2 : 1$ および $3 : 2$ の混合物を $1000 \sim 1250^{\circ}\text{C}$ に $0.5 \sim 3$ 時間一定時間保持して焼成を行ない、焼成後徐冷あるいは急冷したものについて $\text{N}/2$ 塩酸に対する SiO_2 の溶解量を求めた。また、 X 線回析によりそれらの焼成物の構成鉱物を明らかにして、構成鉱物と酸溶解性との関係について検討した。 $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ のいずれのモル比の場合でも生成鉱物は β あるいは $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ であつて、焼成温度が高く、焼成時間が長く、焼成後徐冷したものほど $\text{N}/2$ 塩酸に対する SiO_2 の溶解量が多いので、生成鉱物の量も増大するものと思われる。

本研究に際し、 X 線回析のチャート作成に御協力戴いた新日本窒素肥料株式会社上妻博宣技術部次長および川崎克彦氏に深謝致します。また、貴重な助言を戴いた菊池三郎教授に謝意を表するとともに、本研究費の一部は科学研究費の援助によるものであることを付記して感謝するものである。

文 献

- 1) K. Okawa, J. Sci. Soil Manure Japan, **10**, 95-110, 216-243, 414-428 (1936); **11**, 23-26 (1937); **14**, 703-718 (1940)
- 2) C. B. Lipman; Soil., Soc., **45**, 189-198 (1938)
- 3) 小野寺, 影島, 土壌, **10**, 318-333 (1936)
- 4) 間瀬, 工化誌, **60**, 9 (1957)
- 5) 久保, 加藤, 「 X 線回析による化学分析」日刊工業社, 昭和30年
- 6) R. H. Bogue; The Chemistry of Portland Cement (1955) Reinhold Pub. Corp.
- 7) 山口; 窯協誌, **65**, 99 (1957)