

南九州産白色粘土の研究

第10報 焼成による珪藻産珪藻土の変化

小 牧 高 志*

STUDIES OF THE WHITE CLAY IN THE SOUTH KYUSHU REPORT 10. THE CHANGE OF THE STRUCTURE OF HIWAKI DIATOMACEOUS EARTH BY CALCINATION

Takashi KOMAKI

THE STUDY OF HIWAKI DIATOMACEOUS EARTH

Diatomaceous earth is used in many ways in the field of industry important resources. Much diatomaceous earth is found in Kagoshima prefecture and Hiwaki diatomaceous earth is especially of great value industrially as its purity is high and its colour is white.

The author examined its character by adding NaCl, Na₂CO₃, and NH₄Cl to it as additive and calcinating it up to 700°C, 900°C, 1000°C and 1100°C.

At 700°C, ferrate which in contained as impurity in it can not be removed, but at 1100°C this ferrate tends to be removed. But this removal is not complete.

The growth of particle is most considerable when NaCl is added, put in case of the particle of more than 10 μ the growth is not observed. The resistibility against acid, alkali and water is greater in proportion to the temperature when diatomaceous earth is calcinated. When the clay is used as filter material, it must be calcinated up to over 1200°C. In the study of X-ray the growth of quartz is also observed, and in proportion to the raising up of the temperature for calcinating quartz is observed to be change into cristobalite.

緒 論

従来珪藻土に関する研究は極めて多く、なかでも河島氏¹⁾は日本および外国産の珪藻土の性状を詳しくしらべており又最近でも例えば珪酸カルシウムの原料としての珪藻土について Ostapenko²⁾らが研究しておりあるいは触媒方面として Grigoreva³⁾らが、そのほか濾過材料・水ガラスの製造などと多方面にわたる研究がなされている、基礎的な研究としては例えば Schraub⁴⁾などの研究や日本でも Nakatani⁵⁾などの論文がみられるほど珪藻土に関する文献に多い。鹿児島県でも各地にわたって珪藻土に見られるが薩摩郡樋脇町産の珪藻土は割合に純度が高く、他の産地のものに較べて白色度も高いもので現在でも Ca₂SiO₃·H₂O の原料として利用されている。著者はこの珪藻土をいろいろ添加剤を加えた場合の焼成物についての物理的および化学的に基礎性質をしらべ工業的方面への価値を判断すべく本研究をおこなった。

試 料

* 応用化学教室

樋脇産珪藻土を風乾したのち、大型磁製乳鉢で粗砕して 100mesh 篩を通過したものについて添加剤として NaCl, NH₄Cl および Na₂CO₃ を重量比 0.5%, 1.0% および 2.0% 加えたものについてそれぞれ 700°C, 900°C, 1100°C に焼成したものを各実験の試料とした。

実験およびその結果

A. 化学分析・比重

珪藻土を前記各条件で処理したものの化学組成および高比重を第1表に示す。添加剤として NaCl を加えた場合 700°C 焼成物では添加量の多寡はあまり関係がみられず 1100°C 焼成物と比較した場合、鉄分が少々多いのが見られる。一般に粘土中に不純物として存在する鉄を除く方法として上記の添加剤を用いているわけであるが 1100°C 焼成物でもまだ 1.30% くらい鉄分が残存していることから反応が不完全であることがみられる。しかし高比重をみると 700°C 焼成物の方が 1100°C 焼成物より約 0.05~0.07 程度軽い。これは珪藻土を形成しているシリカが無定形物であるものが高

第1表 珪藻土処理物の化学組成

処理条件	化学組成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO+MgO	Ig. loss	Total	嵩比重
700°C/hr NaCl 含量 %	0.5	90.74	2.28	1.55	1.86	2.75	99.18	0.38
	1.0	91.32	2.16	1.38	1.76	2.64	99.26	0.36
	2.0	91.50	2.30	1.49	1.86	2.65	99.80	0.35
1,100°C/hr NaCl 含量 %	0.5	94.16	1.86	1.46	1.38	0.54	99.40	0.40
	1.0	94.64	1.93	1.29	1.42	0.74	100.00	0.42
	2.0	94.26	1.88	1.30	1.49	0.74	99.67	0.42
700°C/hr Na ₂ CO ₃ 含量 %	0.5	89.94	2.43	1.39	1.94	2.83	98.57	0.40
	1.0	90.80	2.25	1.43	1.94	2.75	99.17	0.40
	2.0	91.20	2.16	1.34	1.78	2.92	99.36	0.40
1,100°C/hr Na ₂ CO ₃ 含量 %	0.5	94.32	1.76	1.08	1.72	0.52	99.40	0.45
	1.0	94.72	1.56	1.08	1.82	0.58	99.76	0.46
	2.0	94.98	1.73	1.11	1.68	0.53	100.03	0.46
700°C/hr NH ₄ Cl 含量 %	0.5	91.70	2.21	1.45	1.87	2.03	99.26	0.35
	1.0	91.57	2.21	1.28	1.93	2.74	99.73	0.34
	2.0	90.97	2.30	1.25	1.89	2.64	98.75	0.33
1,100°C/hr NH ₄ Cl 含量 %	0.5	94.92	1.61	1.21	1.95	0.52	100.21	0.41
	1.0	94.12	1.82	1.08	1.50	0.66	99.18	0.40
	2.0	95.02	0.95	1.04	1.76	0.72	99.49	0.43

温焼成によつて一部クリストバライトに変化するため空隙が減少し又比重が重くなるため増加していると考えられる。Na₂CO₃ を添加剤とした場合には鉄分はNaCl を加えた場合に較べていくらか少なくなっているのが見られる。この現象は高温処理につれて減少していくが、逆に嵩比重は重くなってくる。いずれの場合にもNaCl を添加した場合よりも0.04~0.06も重い。これは量的にクリストバライトの量が増えているためと考えられる。NH₄Cl を添加した場合は前二者に較べて鉄分が最も多く除去されて1100°C 2%添加で1.04%残存しているだけである。しかし嵩比重は700°C 焼成物および1100°C 焼成物ともNaCl を添加した場合にくらべて軽いか同程度になつている。全体として添加剤はNH₄Cl が最も良好なように思われる。又焼成色であるがいずれにしても鉄による赤褐色の着色がとれていない。しかし木炭粉末を添加したものは白色になる傾向がみられた。

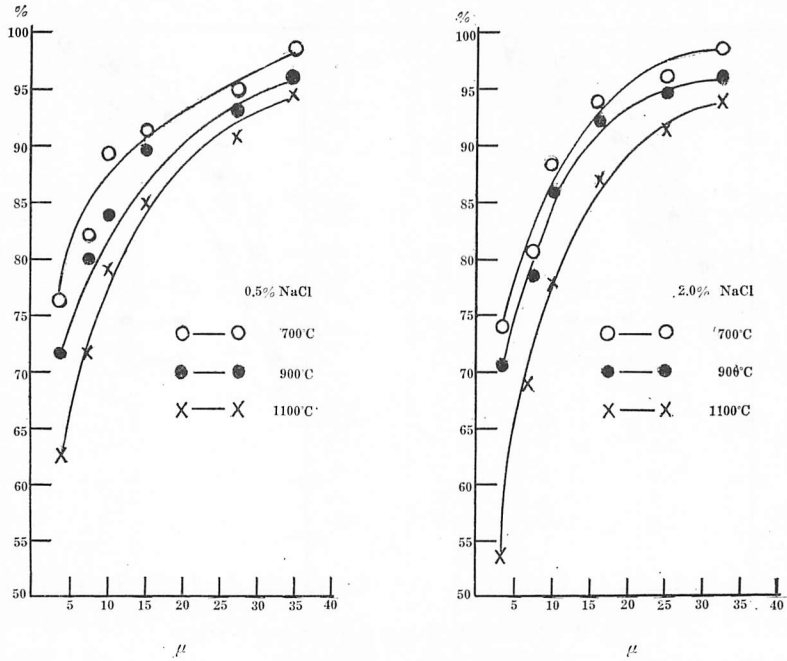
B. 粒度分布

各試料の粒度曲線を第1図、第2図および第3図に示す。第1図は添加剤としてNaCl を0.5%、2.0%加えて各温度に焼成した場合の粒度分布である。全体として珪藻土は非常に微粒子であつて大部分が35 μ 以下であることを示しているが焼成温度の上昇とともに粒子は粗くなつていく傾向がわかる。特に1100°C 焼成物ではその傾向がいちぢるしいがこれはクリストバライト生成による粒子の凝結によるものと考えられる。

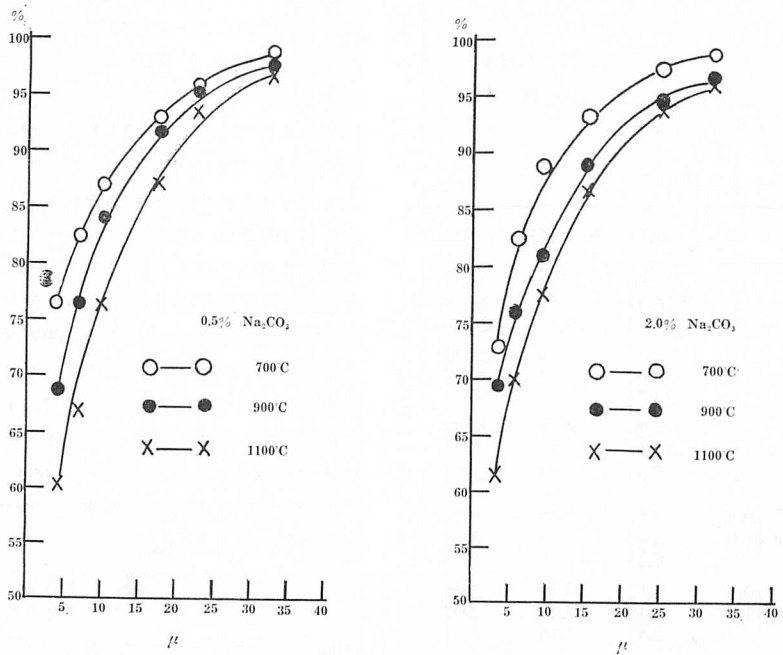
0.5%添加と2.0%添加では2.0%添加の方に微粒子分布の減少が目立っている。すなわち700°C 焼成物の比較では前者は25 μ 以下の粒子が95%、15 μ 以下が91.5%、5 μ 以下の微粒子が80%あるのにくらべ後者はそれぞれ89%、97%、94%、78%となつていて比較的粗粒子の部分が多くなつている反面、微粒子部分がいくらか減少してくる。さらに1100°C 焼成物ではこの差がいちぢるしく前者では25 μ 以下が90%、15 μ 以下が83%、5 μ 以下が70%であるのにくらべ後者ではそれぞれ92%、84%、65%となつており、5 μ 以下の粒子が後者では5%減少していることからNaCl の添加の多寡は微粒子部分が凝結し易く、比較的大きな粒子部分での凝結は生じないことがわかる。第2図はNa₂CO₃ を添加剤として処理したものであるがNaCl を添加剤とした場合に較べて粒子の分布変化は少ない傾向がみられる。たゞ温度上昇に従つて微粒子の分布が小さくなる。第3図のNH₄Cl 添加の場合では添加剤の多寡はあまり影響があらわれていない。これら3つの添加剤のなかで最も添加剤として粒子の分布が粗大の方に移る影響のあるものはNaCl でありついでNa₂CO₃ 最も影響のないものにNH₄Cl であることがわかる。

C. 溶出率およびpH

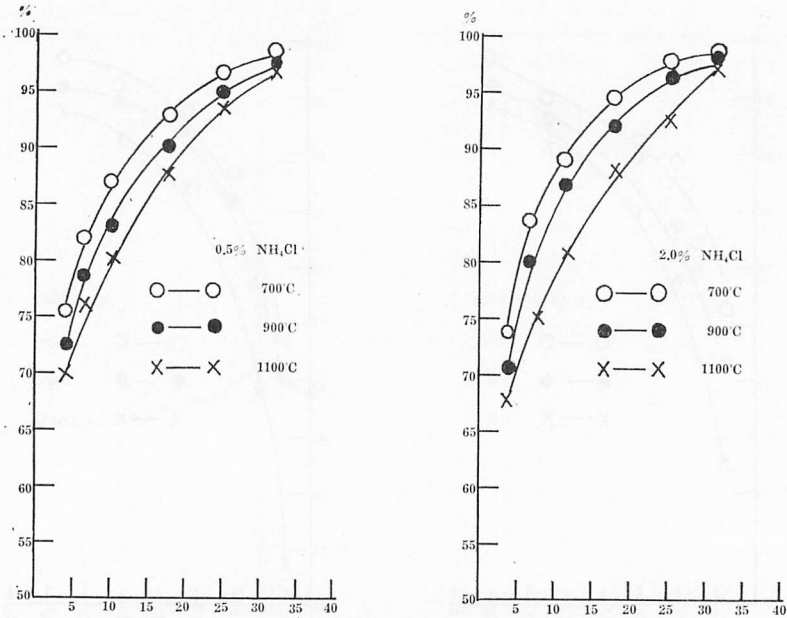
アルカリとして1N-NaOH、酸として1N-HCl 又、水は蒸留水を用いて試料10g に対しておのおの100cc を加え湯煎上で1時間処理したものを濾別乾燥してそ



第 1 図 NaCl 添加焼成物の粒度分布曲線



第 2 図 Na_2CO_3 添加焼成物の粒度分布曲線



第3図 NH₄Cl 添加焼成物の粒度分布曲線

の減量から溶出率を求めその結果を第2表、第3表に示した。700°C焼成物では NaCl の添加量が多いほど溶出率は多くなっているが、Na₂CO₃、NH₄Cl の場合は添加量にほとんど関係がみられない。3者のうちで Na₂CO₃ の場合がもつとも溶出量は多く NH₄Cl の場合は大体2%程度少なくなっている。900°C 焼成物の場合は700°C 処理物にくらべていくらか溶出率は減少

する傾がみられるが NH₄Cl 添加の場合は殆んどその差が認められない。これは NH₄Cl の分解温度が前2者にくらべていちぢるしく低いためクリストバライト生成がおくれることに関係がかと推定される。1100°C 焼成物になると 900°C 焼成物にくらべアルカリに対する溶出率は急激に減少してくる。2%添加物についてみると NaCl では 11.38%, Na₂CO₃ では 12.88%, NH₄Cl では 8.41%減少してくる。おそらくクリストバライトの生成量に関係するものと考えられることから Na₂CO₃ の場合が珪藻土はクリストバライトに変化し易いということが考えられ一方 NH₄Cl の場合はあまり影響があらわれないことが表からも見られる。酸に対する溶出率をみると700°C焼成物では NaCl を添加剤として加えたものが最も小さく又添加量が増加するにつれて減少しているが、Na₂CO₃、NH₄Cl を添加剤として加えた場合はその量に殆んど無関係であり最高 8.39%も溶出している。900°C 焼成物では700°C 処理に較べて溶出率は急激に減少を示している。特に著るしいのは NH₄Cl 添加の場合であつて2%程度溶出するのみであり700°Cでは最も多かつたのがこの温度では最小になつているのは興味ある現象である。1100°C 焼成物ではどの添加剤でも溶出率は2%以下となるが中でも NaCl 添加物が最も少なく2%添加では 1.08%と溶出率は最低を示している。一方 NH₄Cl

第2表 アルカリおよび酸に対する溶出率

試料		NaCl	Na ₂ CO ₃	NH ₄ Cl	
アルカリ溶出率	700°C/hr	0.5%	25.60	28.38	26.55
		1.0	26.84	28.53	26.55
		2.0	28.04	28.57	26.66
	900°C/hr	0.5	25.77	26.73	27.22
		1.0	25.68	26.42	27.13
		2.0	26.74	27.21	26.95
	1,100°C/hr	0.5	17.26	16.11	20.45
		1.0	16.11	14.63	19.43
		2.0	15.36	14.43	18.54
酸溶出率	700°C/hr	0.5	7.51	7.50	8.39
		1.0	6.40	7.89	8.33
		2.0	6.23	7.88	8.37
	900°C/hr	0.5	2.12	4.39	2.05
		1.0	2.48	4.29	2.09
		2.0	2.32	4.16	2.11
	1,100°C/hr	0.5	1.29	1.85	1.76
		1.0	1.27	1.41	1.70
		2.0	1.08	1.11	1.61

第3表 水に対する溶出率

試料	NaCl	Na ₂ CO ₃	NH ₄ Cl	
700°C/hr	0.5%	1.98	1.83	2.35
	1.0	1.60	1.84	2.06
	2.0	1.42	1.83	1.68
900°C/hr	0.5	0.83	1.71	1.37
	1.0	0.74	1.68	1.27
	2.0	0.66	1.62	1.21
1,100°C/hr	0.5	0.58	0.69	0.41
	1.0	0.41	0.66	0.36
	2.0	0.24	0.61	0.28

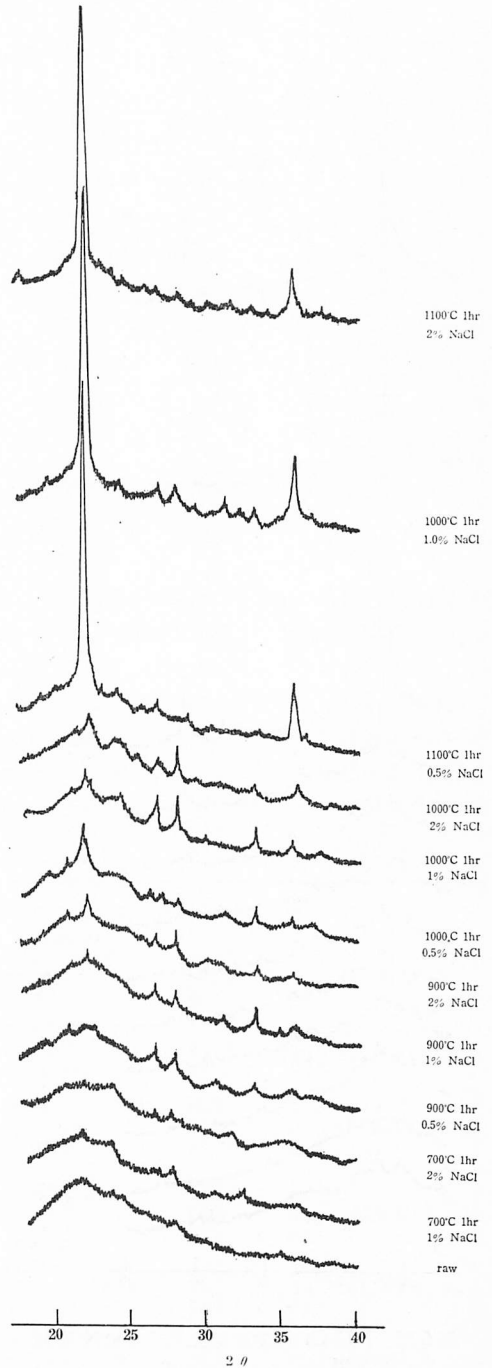
はさほど減少せず3者のうちで最も高い率を示している。しかしいずれにしてもこの温度では対アルカリ，対酸の溶出率がまだ多いように思われ，たとえば濾過材として利用する場合にも少し高温焼成の必要があると考えられる。つぎに水に対する溶出率であるが700°C焼成物ではNa₂CO₃添加物に添加量の影響にあらわれないが他の2者にはその傾向がみられ，NaClでは1.98%から1.42%，NH₄Clでは2.35%から1.68%に減少している。900°C焼成物ではNaCl添加物が0.83~0.66%とわずかに溶出するだけであるがNa₂CO₃添加物では700°C処理物にくらべてあまり減少はみられない。NH₄Cl添加物は少々減少する傾向がみられる。しかしながら1100°C焼成物ではいずれの場合でも溶出率は減少しておりNaClの2%添加物では0.24%の低い値を示している。この3者ではNaCl添加物が水に対して最も溶出率は少なくNa₂CO₃添加物が最もよく溶ける傾向がある。酸，アルカリ，および水に対してはそれぞれの添加物によつてその溶出量が異なり，この3者ではどれが最も安定であるかの結論を見出すことはできない。pHの測定は試料10gに100ccの純水を加えてその上澄液についておこなつたがNa₂CO₃の場合が少しアルカリ性を示すほか添加剤のためのpHの変化はあまり見られなかつた。

D. X線回折

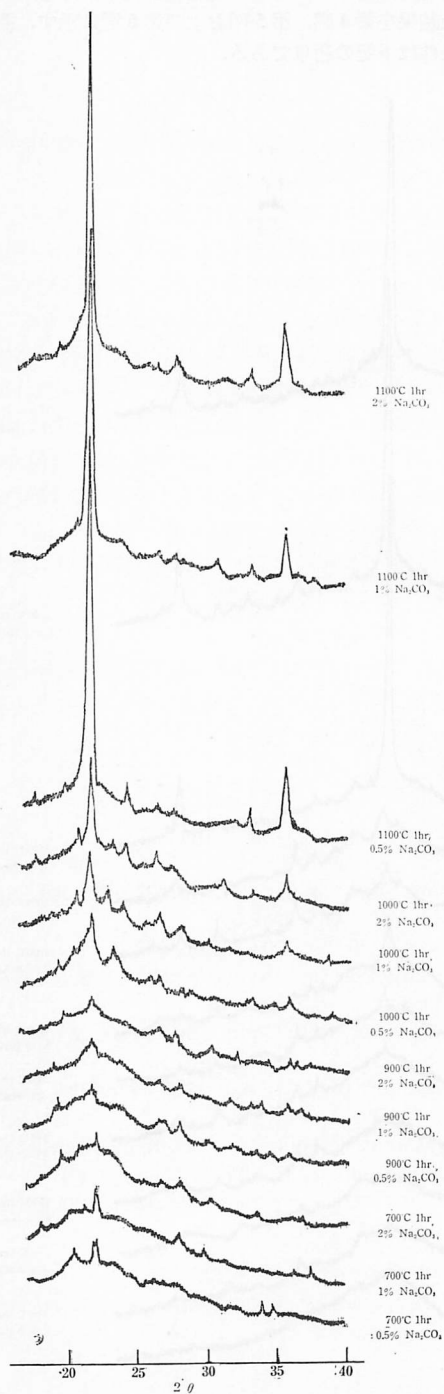
第4表 試料のpH

試料	NaCl	Na ₂ CO ₃	NH ₄ Cl	
700°C/hr	0.5%	7.56	7.82	7.76
	1.0	8.01	7.95	7.32
	2.0	8.32	8.04	7.08
900°C/hr	0.5	7.20	7.82	7.10
	1.0	7.30	8.28	7.10
	2.0	7.30	8.50	6.91
1,100°C/hr	0.5	7.38	7.35	7.11
	1.0	7.31	7.48	7.19
	2.0	7.40	7.76	6.98

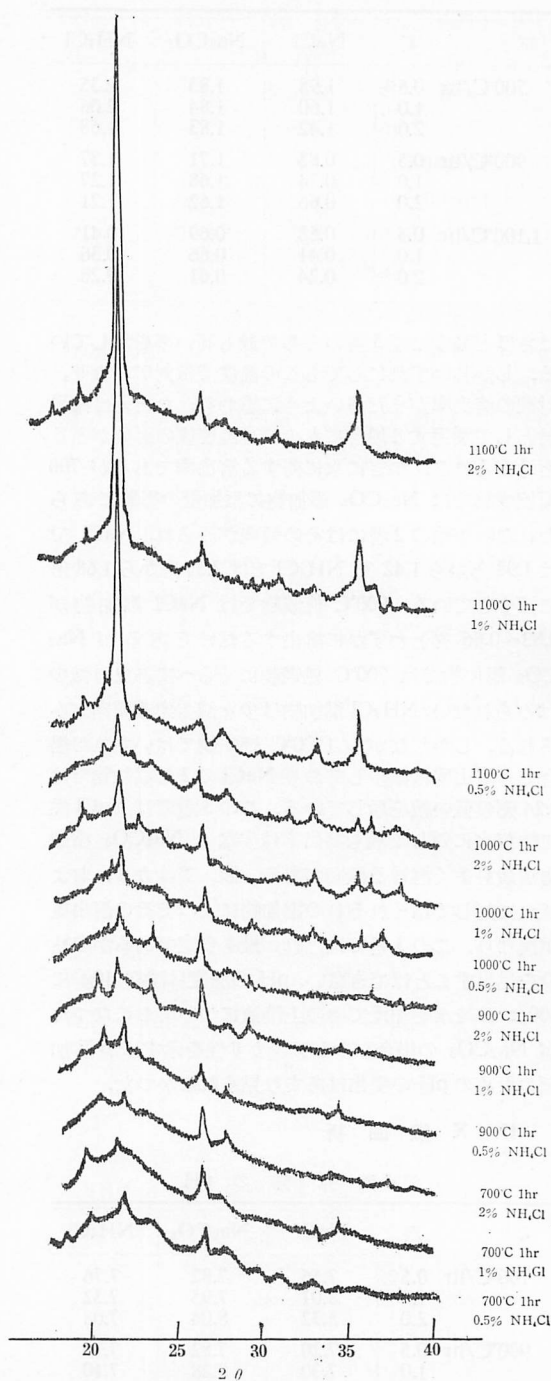
前記各試料についてのX線回折による測定をおこなつた結果を第4図，第5図および第6図に示す。測定条件は下記の通りである。



第4図 NaCl添加珪藻土焼成物のX線回折図



第6図 NH₄Cl 添加珪藻土焼成物のX線回折図



第5図 Na₂CO₃ 添加珪藻土焼成物のX線回折図

Target	Cu
Filter	Ni
Volt	30 kv. P.
Amp.	20 m. A.
Time Const	2 sec
Multiplier	1.0
Operation	1
Scale Factor	4
東芝 ADX-103	

極脇産珪藻土の原土のX線回折をみるとほとんどピークがみられず無定形珪酸の形を示しておるが、700°C 焼成物になると 3.13Å 附近にクリストバライトと思われるピークが出現するほか 3.35Å の石英のピークが生じてくる。900°C 焼成物では 4.04Å 附近と 2.48Å にクリストバライトのピークの存在が認められるようになり添加量が増加するにつれて鮮明度が増してくる。1000°C 焼成物ではクリストバライトの存在がやゝ明らかになるが 900°C 処理物と大差はない。しかし 1100°C 焼成物になるとクリストバライトの量が急激にふえることがピークの山の高さからよく伺われる。Na₂CO₃ 添加物では 700°C 焼成物に 4.04Å のクリストバライトのピークがはつきりとあらわれてくる。900°C 焼成物ではこのほかに 3.35Å の石英のピークがみられ 1000°C 焼成物でも全く同様な回折線が得られるが 1100°C ではクリストバライトが急激に生長して 2.48 Å のピークもはつきり認められる。これと同時に石英のピークが消失してくるが石英はクリストバライトに変化することが認められる。NH₄Cl 添加物の 700°C 焼成物ではクリストバライトのほかに石英の回折格子があらわれこのピークは 1000°C、1% 添加物までよく認められるが 2% 添加したものに回折線は弱くなってくる。しかし 1100°C 焼成物においても 0.5% および 1.0% 添加物ではやはり石英のピークが認められ 2% 添加物で石英からクリストバライトに変化することは興味あることである。X線の考察では NH₄Cl の添加が石英の生成が低温であらわれ他他の 2 者にく

らべてクリストバライトへの転移温度も高いことが伺われる。

結 論

極脇産珪藻土の焼成過程における変化と添加物の種類による影響についてしらべた結果、不純物として存在する鉄分の除去は 700°C 焼成では殆んど効果がみとめられず又、1100°C に焼成しても減少する傾向は判るが、外観上はまだ赤色をおびている。又粒子の生長では NaCl を添加剤として加えたものが最も大きいのが 5μ 以下の微粒子がやゝ分布が少なくなるかわりにそれ以上の粒子の生長は認められない。又アルカリ、酸および水に対する安定度は焼成温度の上昇と共に大きくなるが、しかし対アルカリ性についてはまだ相当の溶出率を示し濾過材などに使用する場合には 1200°C 位の焼成を必要とするのではないかと考えられる。又 X線の考察では石英の核の生成も認められるが、高温になるにつれて石英は次第にクリストバライトに転移することが認められた。

終りに本研究は昭和 37 年 8 月日本化学的中國・四国支部常会（於徳島大学）にて発表したもの⁶⁾であり鹿児島大学援助会よりの研究費によつて行なわれたものである。

文 献

- 1) 河嶋, 素木 窒協誌, **49**, 14, 77, 155. 209, 281, 350, 400, 721 (1941).
窒協誌, **50**, 98, 203, 493 (1942).
- 2) Ostapenko Inst. Akad. Nauk S.S.S.R. **6**, 99 (1958).
- 3) Grigoreva Rev. Chim, (Bucharest) **9**, 361 (1958).
- 4) Schurauf. R. Frey. A., Ger. 1.005,048 Mag. 28 (1957).
- 5) Nakatani., Nishibata., Sci. Repts. Kanazuwa Univ **5**, No. 2, 45 (1957).
- 6) 小牧：日本化学会中国四国大会講演要旨集, **23** (1962).