

# 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 31 報 ケイ華の塩素処理による脱鉄について

島田欣二\*・小牧高志\*\*・川崎淳子\*\*\*

( )

## STUDIES OF THE PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICA HAVING SOME CONNECTION WITH THE VOLCANIC ACTION (Report 31) ON THE REMOVAL OF IRON OXIDE BY CHLOR GAS

Kinji SHIMADA\*, Takashi KOMAKI\*\*  
and Junko KAWASAKI\*\*\*

Makizono geyserite is mostly composed of amorphous silica and included with very small amount of hematite. For removal of iron oxide in the geyserite, powder samples were heated in electric furnace at 400~900°C and then attacked by Cl<sub>2</sub> gas. Removal percent of iron oxide was increased with heating temperature up to 800°C, but over this temperature was decreased.

The samples treated of Cl<sub>2</sub> gas at various elevated temperature were conducted on X-ray powder diffraction test. It was found that the result of X-ray test coincided with amorphous silica of original sample.

### ま え が き

窯業原料を高温で塩素処理して脱鉄精製しようとする考えは相当古くから存在し、既に多くの研究がある<sup>1)</sup>。陶磁器原料については熊沢<sup>2)</sup>、鈴木ら<sup>3)4)</sup>が研究し、その効果が大きく、その処理温度は900~1000°Cが好適であることを報告している。しかし、これらはいずれも粘土質原料の塩素脱鉄に関する研究が主であつてケイ酸質原料の塩素脱鉄については報告を極めて少ない。

著者らは天然産無定形ケイ酸が化学的に活性であることに着目し、無定形ケイ酸に水酸化ナトリウム溶液を反応させて直接法により水ガラスを製造する方法について検討を行つているが、原料中の含有鉄分の存在が水ガラスの品質に大きな影響を与えているため、塩素ガスによる脱鉄について実験を行つた。

### 1. 試料および実験装置

試料として鹿児島県霧島町牧園産ケイ華<sup>5)</sup>を使用した。牧園産ケイ華は代表的天然産無定形ケイ酸であつ

て、石英あるいはクリストバライトのような結晶質ケイ酸の含有量が極めて少ない<sup>6)</sup>。ケイ華の主要成分はケイ酸であつてアルミナ分はほとんど含まれておらず、鉄分は主として赤鉄鉱の微細粒子として鉱石中に点在している<sup>7)</sup>。塩素脱鉄試験に用いた試料の化学成分は表1に示すとおりである。

表1 試料の化学成分(牧園産ケイ華)

| Ig. loss | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Total |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------|
| 5.11     | 92.06            | 1.06                           | 0.68                           | 0.81 | 0.11 | 99.83 |

試料は原石をジョークラッシャーで粗砕後、アトマイザーで微粉碎したものである。

装置としては長さ60cm、内径5cm、1.5kWのニクロム管状炉の中へ、長さ100cm、内径3cmの石英管を挿入し、この中で加熱と塩素処理を行つた。塩素はボンベから減圧弁を通じて、一定の流速で濃硫酸の乾燥塔を通して石英管に導入した。実験装置の概略を図1に示す。

### 2. 実験および実験結果

粉末試料5gを素焼製ボートに採取し、電気炉の石英管の中央に素焼製ボートを設置する。電気炉を

\* 鹿児島大学工学部応用化学科教室 教授

\*\* 同 上 助教授

\*\*\* 同 上 助手

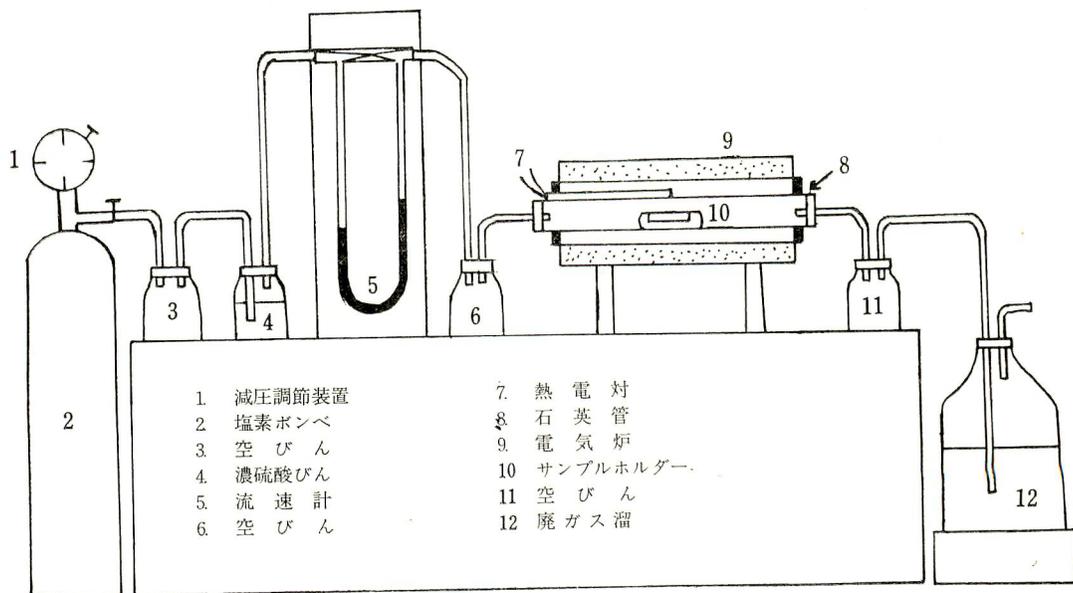


図1 塩素ガスによる脱鉄試験装置

400°, 500°, 600°, 700°, 800° および 900°C の各温度に上昇後一定温度に保持してポンペより 6.7 cc/min の一定速度で、1 時間および 2 時間塩素ガスを導入した。石英管を通過した廃ガスは、20 l の細口壺で作ったガス溜を通じて戸外に放散させた。

冷却後、試料を取り出して濾紙上に移し、温湯で塩素イオンのなくなるまで洗滌後空気浴中 105°C に 1 時間乾燥した。その試料の約 1 g を精秤し常法で分析を行い、塩素処理後の酸化鉄の含有量を求めこれと処理前の含有量とから脱鉄率を計算した。酸化鉄の分析法は、1/100 M の EDTA による容量滴定で行なつた。試験結果は表 2 に示すとおりである。

表中の試料 No. 1 は原石粉末で未処理のものである。

表 2 に示すとおり、処理温度の上昇にともない、また処理時間が長いほど脱鉄されている。特に、600~700°C の処理温度の間で急激な脱鉄率の変化が認められる。800°C、2 時間 塩素処理物の脱鉄率は 67.7% で試料中の鉄分含有量は、わずかに 0.22% に過ぎない。

供試原料の鉄分含有量が少ないので、その脱鉄率は比較的低い値となつているが、天然産無定形ケイ酸中に含まれる鉄分の除去には塩素処理法は、効果的であるといえる。

また、処理温度が 800°C を越えると、いずれの場合も脱鉄率の減少が顕著に現われている。これは、反

表 2 塩素処理による脱鉄

| 試料 No. | 処理温度 (°C) | 処理時間 (hr) | 塩素ガス量 (cc/min) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | 脱鉄率 (%) | 色 相 |
|--------|-----------|-----------|----------------|------------------------------------|---------|-----|
| 1      | —         | —         | —              | 0.68                               | 0       | 赤褐色 |
| 2      | 400       | 1         | 6.7            | 0.64                               | 5.9     | 赤褐色 |
| 3      | 500       | 1         | 6.7            | 0.62                               | 8.8     | 赤褐色 |
| 4      | 600       | 1         | 6.7            | 0.62                               | 8.8     | 赤褐色 |
| 5      | 700       | 1         | 6.7            | 0.32                               | 52.9    | 灰白色 |
| 6      | 800       | 1         | 6.7            | 0.26                               | 61.8    | 灰白色 |
| 7      | 900       | 1         | 6.7            | 0.41                               | 39.7    | 桃白色 |
| 8      | 400       | 2         | 6.7            | 0.62                               | 8.2     | 赤褐色 |
| 9      | 500       | 2         | 6.7            | 0.51                               | 85.0    | 赤褐色 |
| 10     | 600       | 2         | 6.7            | 0.44                               | 35.3    | 灰白色 |
| 11     | 700       | 2         | 6.7            | 0.25                               | 63.2    | 灰白色 |
| 12     | 800       | 2         | 6.7            | 0.22                               | 67.7    | 灰白色 |
| 13     | 900       | 2         | 6.7            | 0.32                               | 52.9    | 桃白色 |

応生成した塩化物が高温においては次に示すような可逆反応を起し、この際生成した酸化鉄が再び試料中に沈着するためと思われる<sup>9)</sup>。



直接法により水ガラスを製造するためには、ケイ酸質原料が無定形ケイ酸あるいは、それに近いものでなくてはならない。塩素処理あるいは加熱処理によつて無定形ケイ酸の結晶化およびその結晶の発達がおこなわれるならば、脱鉄効果が大きくても水酸化ナトリウムによる溶解性が低下するので好ましくない。

原石および 400°C から 900°C まで 100°C おきに

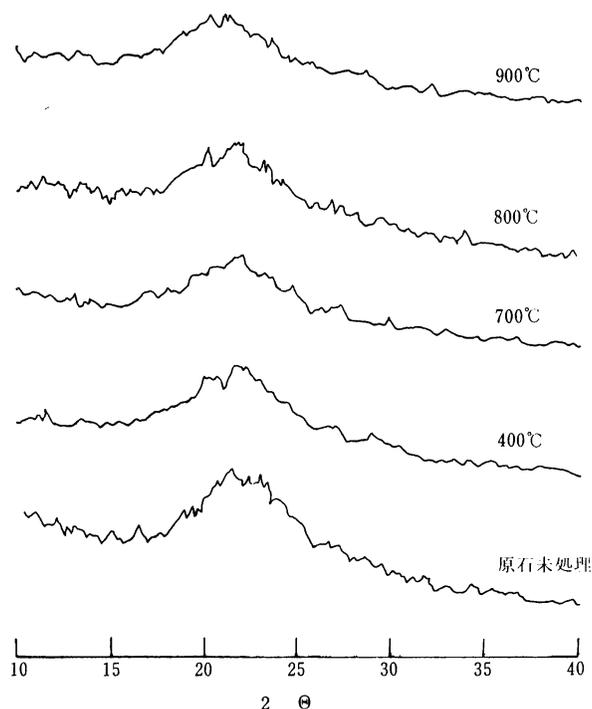


図 2 牧園産ケイ華の加熱塩素処理物のX線回折図

加熱して塩素処理を行なった試料についてX線試験を行なった結果は図2に示すとおりである。

いずれの試料も原石のX線回折図とほとんど変化なく結晶の発達は認められない。しかし、1000°C以上に加熱すると急激にクリストバライトの結晶が発達するので<sup>9)</sup>、処理温度は900°C以下とすべきである。

### 3. 総 括

天然産無定形ケイ酸の代表例として牧園ケイ華を選び、400°C～900°Cに加熱して塩素処理を行ない脱鉄精製について検討した。脱鉄率は加熱温度の上昇および処理時間が長いほど増加するが、処理温度が800°Cを越えると逆に減少する。塩素および加熱処理を行なった試料はいずれも原石と同じX線回折図を示し、結晶化あるいは、クリストバライトの結晶の発達は認められない。直接法による水ガラス原料としてケイ華を

塩素脱鉄法で精製するには、700～800°Cの処理温度が適当である。

本研究に際し、試料の提供などの便宜を載いた共栄工業所社長高瀬性三郎氏に謝意を表します。

### 文 献

- 1) たとえば A. J. Phillips : J. Am. Ceram. Soc. **1**, 791(1918) ほか。
- 2) 熊沢：東工試，19回，8号(1924)；30回，号外(1935)；一日本特許，67，513号。
- 3) 鈴木・富沢：東工試，46回，5号(1951)。
- 4) 鈴木・富沢：東工試，51回，6号(1956)。
- 5) 島田・小牧：窯協，**63**，[717]，713(1955)。
- 6) 島田・東：日化，**81**，[2]，225(1960)。
- 7) 島田：鹿大工紀要，**8**，99(1959)。
- 8) 藤木・田中：特許公報，昭31～3532。
- 9) 島田・小牧：日化，**79**，[8]，938(1958)。