

粘土鉱物の加熱による構造の変化

水 城 勝 美 , 鈴 木 正 男 , 秋 山 宏*

Transformation of Structure by Heating of the Clay Minerals

Katsumi MIZUKI , Masao SUZUKI and Hiroshi AKIYAMA*

*Central Customs Laboratory , Ministry of Finance
531 Iwase , Matsudo-shi , Chiba-ken , 271 Japan

For the discrimination of calcined clay minerals and natural clay minerals thermal transformation of natural clay minerals were examined comparatively by differential thermal analysis , infrared absorption spectra and x-ray diffraction pattern.

The following became clear after the investigation on heating natural clays up to a temperature of 1000 .

- (1) Kaolinites showed a strong endothermic deflection between 460 and 500 , due to the dehydration and structural transformation (amorphous). Moreover , middle-strong exothermic effect originated in the formation of γ -alumina from amorphous state was observed at about 950 .
Halloysites was characterized by an endothermic deflection appeared between 70 and 100 , reflecting dehydration of absorbed water and interlayer water. Other structural transformation on heating was similar to that of Kaolinite.
- (2) Bentonites contains water and cation (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} etc.) in various quantities. So , the temperature of endothermic deflection (dehydration) and exothermic deflection (950 ~ 1000 , due to structural transformation from Bentonite structure to amorphous state) fell into disorder.
- (3) Attapulgite showed three endothermic deflection in the temperature range 80 ~ 700 (reflecting dehydration and structural transformation) and exothermic deflection resulted from the formation of β -quartz (850) was also observed.

It was found that these results together with the data from the infrared absorption spectra and the x-ray diffraction pattern of natural clays on heating up to 1000 were useful to deduce a calcinating temperature of the imported clay minerals on condition that the starting materials were clarified.

- Received June 16.1984 -

1 緒 言

粘土鉱物は可塑性、粘結性、耐火性、吸着性等の性質を有しているために、窯業、化学工業、製紙工業、農業等に幅広く利用されており、輸入量も比較的多い物品である。また、最近、焼成した粘土鉱物の輸入事例も多くなっている。

これらの粘土鉱物を鑑別する上で、粘土鉱物の熱特性を正確に把握する必要がある。粘土鉱物の研究^{1)・2)}は古くから行われているが、これらの鉱物は天然産物であるために、原産地や加工処理³⁾の程度によって複雑な構造を示し、現在でも各業界で研究開発や加工処理の改善などが成されている。

税関分析でも従来から、粘土鉱物の活性化の有無^{4)・5)・6)}や添加物の確認についての研究が成されてきた。ここでは実際に輸入されている焼成粘土鉱物の焼成温度(600 ~ 900 °C)付近における構造の変化について、原土と比較し、検討を行ったので報告する。

2 実験

2・1 試料

本実験に使用した試料を Table 1 に示した。

Table 1 Samples of clay minerals

Clay minerals	Origin
Kaolinite	(A) South carolina, USA (API)
	(B) Georgia, USA (API)
	(C) England (Cornwall Kaolinite)
	(D) Crude Kaolinite (Georgia, USA)
	(E) Deironized Kaolinite
	(F) Seto Aiti, Japan (Kibushi clay)
Halloysite	(A) Bedford Indiana, USA (API)
	(B) Utah, USA (API)
	(C) Gifu, Japan
	(D) Korea
Bentonite	(A) Mississippi, USA (API)
	(B) Otaly California, USA (API)
	(C) Upon Wyoming, USA (API)
	(D) South Dakota, USA (API)
	(E) Activated Clay (acid clay)
Attapulgite	(A) Georgia, USA (API)
	(B) Florida, USA (API)
	(C) U.S.A.

API: American Petroleum Institute Research

2・2 装置

赤外分光光度計:日本分光 A 3

X 線回折装置:理学電機 RAD 2A

熱分析装置:理学電機 TG DTA 高温型

3 結果及び考察

3・1 カオリナイト

3・1・1 熱分析

カオリナイトの示差熱曲線を Fig.1 に示す。

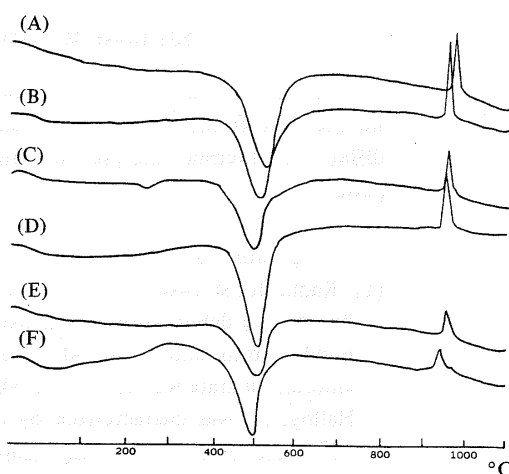


Fig.1 Differential thermal analysis curves of Kaolinites

(A) South Carolina, USA

(B) Georgia, USA (Georgia Kaolinite)

(C) England (Cornwall Kaolinite)

(D) Crude Kaolinite (Georgia, USA.)

(E) Deironized Kaolinite

(F) Seto Aiti, Japan (Kibushi clay)

70 ~ 80 °C 付近の小さいブロードな吸熱ピークは吸着水の脱水によるものである。500 °C 付近の大きい吸熱ピークは構造水の脱水によるもので、結晶度や不純物などにより、このピークの大きさや脱水の温度が多少変化する。950 °C 付近の発熱ピークは結晶の転移によるもので、ムライトや アルミナが生成する。

このように、カオリナイトの示差熱曲線は明確な吸熱ピーク及び発熱ピークを示すことから、他の粘

ノート 粘土鉱物の加熱による構造の変化

土鉱物と容易に区別することができる。

以上の結果及び焼成粘土の焼成温度を考慮し、以後の実験は原土、700 に加熱したもの及び 1,000 に加熱したものについて、赤外吸収スペクトル及び X 線回折図形を比較検討した。

3・1・2 赤外吸収スペクトル

カオリナイトの原土、700 に加熱したもの及び 1,000 に加熱したものの赤外吸収スペクトルを Fig.2 に示す。

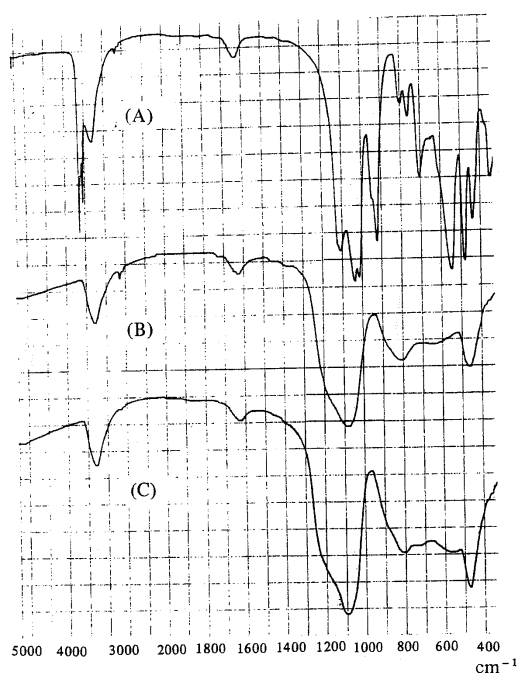


Fig.2 Infrared spectra of Kaolinite
(South Carolina, USA)

(A) Kaolinite

(B) Kaolinite treated at 700

(C) Kaolinite treated at 1000

原土では $3,700 \sim 3,000\text{cm}^{-1}$ 付近及び $1,640\text{cm}^{-1}$ 付近に構造水及び付着水に起因する OH の伸縮振動と変角振動がみられる。特に OH の伸縮振動は 3 本の吸収を示し、その強度順位は $3,700 \sim 3,690\text{cm}^{-1}$ 、 $3,630 \sim 3,620\text{cm}^{-1}$ 、 $3,660 \sim 3,650\text{cm}^{-1}$ となる傾向を示す。 $1,150 \sim 950\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収は Si O

の伸縮振動によるもので、 950cm^{-1} 付近よりも低波数の吸収は Si O Al, Al OH, Si O 等による吸収である。

700 に加熱したものは、カオリナイトによる吸収がほとんど見られないことから、カオリナイト構造が崩れて非晶質に変化したものと考えられる。

1,000 に加熱したものは、 $1,100\text{cm}^{-1}$ 及び 560cm^{-1} 付近の吸収がわずかに強くなっている。

このようにカオリナイトを 600 付近以上で加熱したものは、カオリナイト構造が崩れてメタカオリナイトに変化し、明確な吸収を示さなくなる。

3・1・3 X線回折分析

カオリナイトの原土、700 に加熱したもの及び 1,000 に加熱したものの X 線回折図形を Fig.3 に示した。

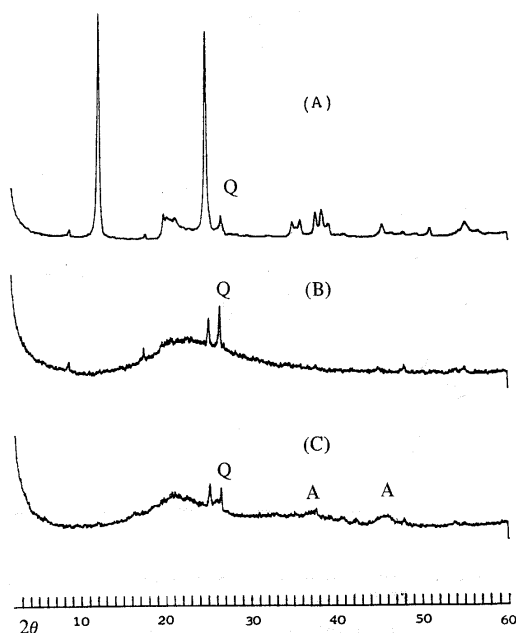


Fig.3 X-ray diffraction patterns of Kaolinite
(South Carolina, USA)

(A) Kaolinite

(B) Kaolinite treated at 700

(C) Kaolinite treated at 1000

Q: -Quartz A: -Alumina

原土は比較的シャープな回折パターンを示すが、これらは結晶度の高低や不純物の影響で回折線の強度が相当変化する。

700 に加熱したものは X 線的に非晶質なメタカオリナイトに変化し、赤外吸収スペクトルの結果と一致する。また、不純物として混在している石英はほとんど変化しない。

1,000 に加熱したものは非晶質からわずかにブロードな γ -アルミナの回折線がみられる。示差熱曲線によれば、この温度付近に鋭い発熱ピークを示すことから、この発熱ピークはメタカオリナイトからアルミナに転移したことを示唆するものと考えられる。

これらの各温度における X 線回折図形は他の粘土鉱物との鑑別に有効である。

3・2 ハロイサイト

3・2・1 熱分析

ハロイサイトの示差熱曲線を Fig.4 に示す。

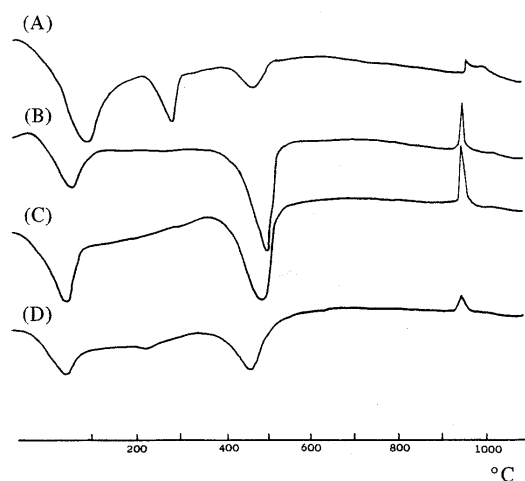


Fig.4 Differential thermal analysis curves of

Halloysites

(A) Bedford Indiana, USA

(B) Utah, USA

(C) Gifu, Japan

(D) Korea

70 ~ 100 付近の大きな吸熱ピークは、吸着水及び層間水の脱水によるもので、ハロイサイトはこの

吸熱反応でメタハロイサイトとなる。試料(A)は 300 付近に吸熱ピークがみられるが、この吸熱ピークは X 線回折図形から、ハロイサイトに混在しているギブサイトの結晶水の脱水によるものと考えられる。

460 ~ 500 付近の吸熱ピークは構造水の脱水によるものである。また、950 付近の発熱ピークはアルミナの生成によるものと考えられる。

460 ~ 500 付近の吸熱ピーク及び 950 付近の発熱ピークは、カオリナイト系粘土鉱物の示差熱曲線を示す。

3・2・2 赤外吸収スペクトル

ハロイサイトの原土、700 に加熱したものと及び 1,000 に加熱したものの赤外吸収スペクトルを Fig.5 に示す。

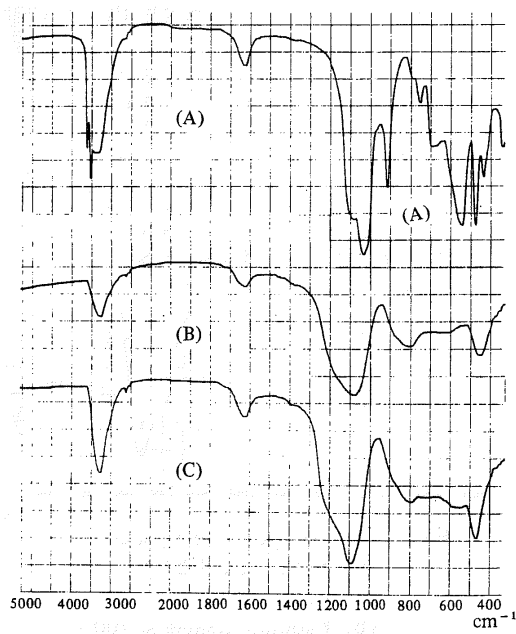


Fig.5 Infrared spectra of Halloysite (Utah, USA)

(A) Halloysite

(B) Halloysite treated at 700

(C) Halloysite treated at 1000

ハロイサイトはカオリン層が不規則な平行移動をして積み重なっているもので、カオリナイトの吸収に類似している。一般に結晶性のよいカオリナイト

ノート 粘土鉱物の加熱による構造の変化

はOH領域の吸収や $1,200 \sim 950\text{cm}^{-1}$ 付近のSi-Oの吸収がシャープであるが、ハロイサイトではこれらの吸収がややブロードである。

700 に加熱したものはハロイサイトの吸収がほとんどみられないことから、カオリナイト構造が加熱により崩れて非晶質に変化したものと考えられる。

1,000 に加熱したものは $1,100\text{cm}^{-1}$ 及び 560cm^{-1} 付近の吸収がわずかに強くなってくる。700 及び 1,000 に加熱した赤外吸収スペクトルは、カオリナイトと類似した挙動を示すので、焼成ハロイサイトと焼成カオリナイトの区別は困難である。

ギブサイトを含むハロイサイトの原土、700 に加熱したもの及び 1,000 に加熱したものの赤外吸収スペクトルを Fig.6 に示した。原土の赤外吸収スペクトルは全体にブロードであるが、主な吸収はハロイサイトの吸収を示す。700 に加熱したものと及び 1,000 に加熱したものはハロイサイトの吸収に類似する。

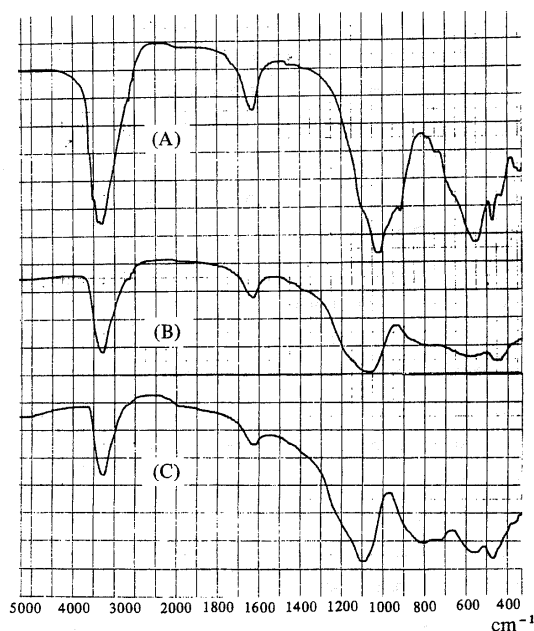


Fig.6 Infrared spectra of Halloysite

(Bedford, Indiana, USA)

(A) Halloysite

(B) Halloysite treated at 700

(C) Halloysite treated at 1000

3・2・3 X線回折分析

ハロイサイトの原土、700 に加熱したもの及び 1,000 に加熱したもののX線回折図形を Fig.7 に示す。

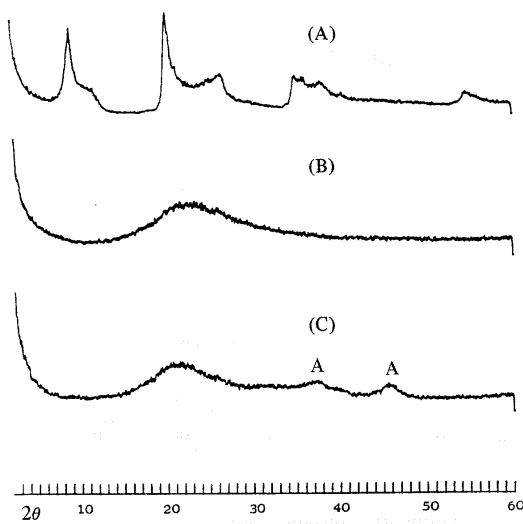


Fig.7 X-ray diffraction patterns of Halloysite (Utah, USA)

(A) Halloysite

(B) Halloysite treated at 700

(C) Halloysite treated at 1000

A: -Alumina

ハロイサイトはカオリナイト構造を有しているために、カオリナイトと類似した回折パターンを示すが、結晶性が悪いために全体がブロードな回折線である。700 に加熱したものは非晶質に変化し、1,000 に加熱したものはわずかに アルミナが生成する。これらの回折パターンはカオリナイトとほぼ一致する。

ギブサイトを含むハロイサイトの原土、700 に加熱したもの及び 1,000 に加熱したもののX線回折図形を Fig.8 に示した。原土ではギブサイトによる回折線がシャープで強いが、ハロイサイトによる回折線は結晶性が悪いためにブロードで弱くなる。

700 に加熱したものは非晶質に変化し、1,000 に加熱したものはシリマナイト及び -アルミナが生成する。

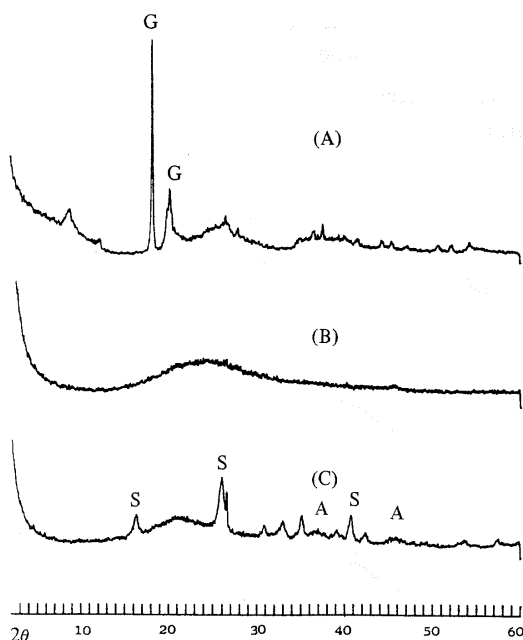


Fig.8 X-ray diffraction patterns of Halloysite
(Bedford, Indiana, USA)

(A) Halloysite

(B) Halloysite treated at 700

(C) Halloysite treated at 1000

G: Gibbsite A: -Alumina S: Sillimanite

3・3 ベントナイト

3・3・1 熱分析

ベントナイトの示差熱曲線を Fig.9 に示す。

100 付近の吸熱ピークは層間水の脱水によるもので、これらのピークは含水量や層間の交換性陽イオンの種類によって変動する。つまり、交換性陽イオンが Na^+ , K^+ , H^+ 等の場合には 1 つのピークであるが、 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等の場合には 2 つまたは 3 つのピークを示すことが知られている¹⁾。また、吸着水が多いと Na^+ , K^+ , H^+ 等も 2 つのピークがみられる。これらの Na^+ , K^+ , H^+ を含むものは一般に膨潤性が非常に高いが Ca^{2+} , Mg^{2+} などは膨潤性が低い。

600 ~ 680 付近の吸熱ピークは構造水の脱水に

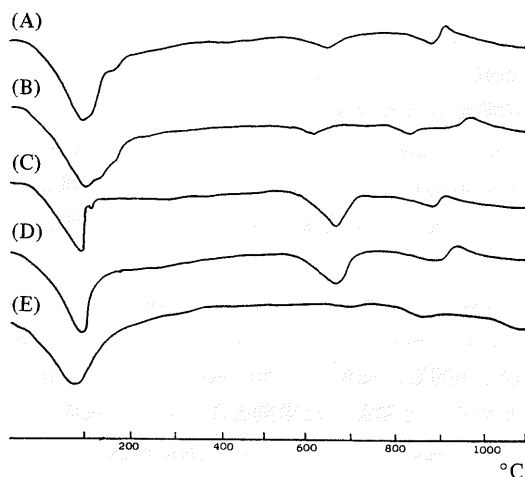


Fig.9 Differential thermal analysis curves of
Bentonites

(A) Mississippi, USA

(B) Oatley California, USA

(C) Upon Wyoming, USA

(D) South Dakota, USA

(E) Activated clay (acid clay)

よるものであるが、この吸熱ピークはベントナイトの種類によってかなり変動する。900 付近の吸熱ピーク及び発熱ピークは構造水の脱水及び新しい結晶の生成によるものと考えられる。また、活性化したベントナイト(Ca モンモリロナイト Na 置換モンモリロナイト)は構造水の脱水による吸熱ピークは極めて弱くなっている。

3・3・2 赤外吸収スペクトル

ベントナイトの原土、700 に加熱したもの及び 1,000 に加熱したものの赤外吸収スペクトルを Fig.10 に示す。

3,700 ~ 3,000 cm^{-1} 付近の吸収は構造水及び層間水に起因するものである。1,050 cm^{-1} 付近の吸収は Si-O の吸収及び 900 ~ 400 cm^{-1} は Si-O-Al , Al-OH , Si-O による吸収がみられるが、カオリナイトのような特徴的な吸収は示さない。700 に加熱したものはわずかにモンモリロナイトによる吸収がみられるが、1,000 に加熱したものは非晶質シリカに類似した吸収を示す。

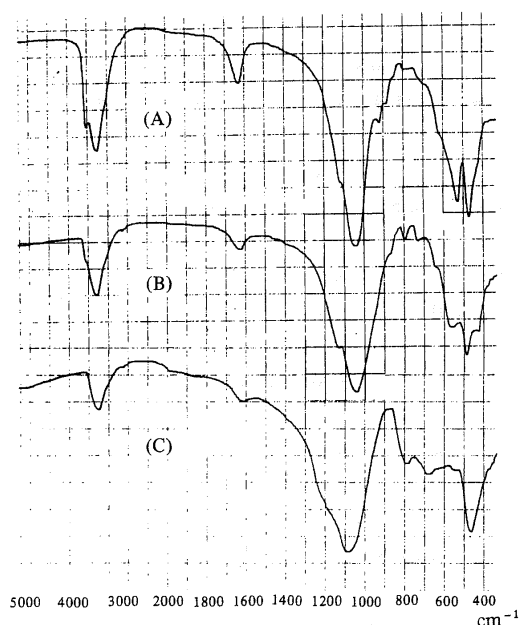


Fig.10 Infrared spectra of Bentonite
(Mississippi, USA)
(A) Bentonite
(B) Bentonite treated at 700
(C) Bentonite treated at 1000

3・3・3 X線回折分析

ベントナイトの原土、700 に加熱したもの及び1,000 に加熱したものの X 線回折図形を Fig.11 に示した。

原土では低角度にモンモリロナイトによる強い回折線を示すが、この回折線は交換性陽イオンの種類や層間水の量、モンモリロナイトの含有量などによって強度や回折線の位置が変化する。また、これらは石英、クリストバライト、長石、沸石、カオリナイト等を含むものが多い。

700 に加熱したものはまだモンモリロナイトによる回折線がみられ、この付近で熱処理した焼成ベントナイトと焼成カオリナイトの区別は可能である。

これらのモンモリロナイト系粘土はベントナイトと酸性白土に大別される。ベントナイトはモンモリロナイトを主成分とする粘土で、主な交換性陽イオンは Na^+ 、 Ca^{2+} でアルカリ性を示す。

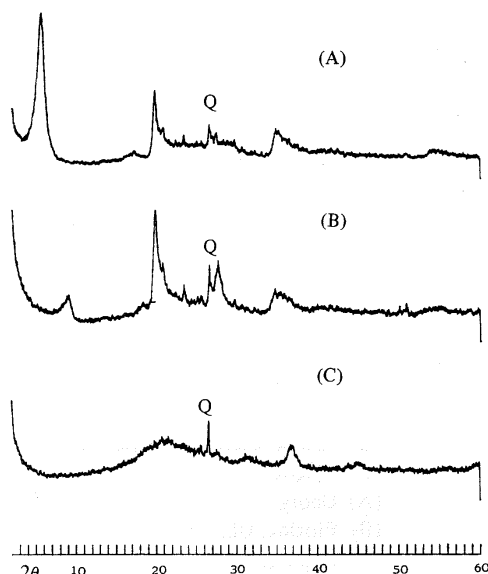


Fig.11 X-ray diffraction patterns of Bentonite
(Mississippi, USA)
(A) Bentonite
(B) Bentonite treated at 700
(C) Bentonite treated at 1000
Q : -Quartz

一方酸性白土はモンモリロナイトを主成分とする粘土で、主な交換性陽イオンは H^+ 、 Ca^{2+} で、酸性を示す。

酸性白土は輸入量が少ないために、ここではベントナイトについて述べた。

3・4 アタパルジャイト

3・4・1 熱分析

アタパルジャイトの示差熱曲線を Fig.12 に示した。

室温から 200 付近は付着水及び層間水の脱水による吸熱ピークと 300 ~ 700 付近の吸熱ピークは構造水の脱水によるものと考えられる。また、850 付近の発熱ピークは石英の生成によるものと考えられる。

3・4・2 赤外吸収スペクトル

アタパルジャイトの原土、700 に加熱したものと

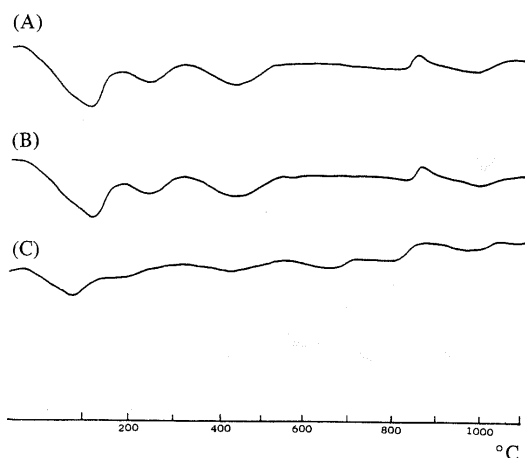


Fig.12 Differential thermal analysis curves of Attapulgites

(A) Georgia, USA

(B) Florida, USA

(C) Imported good

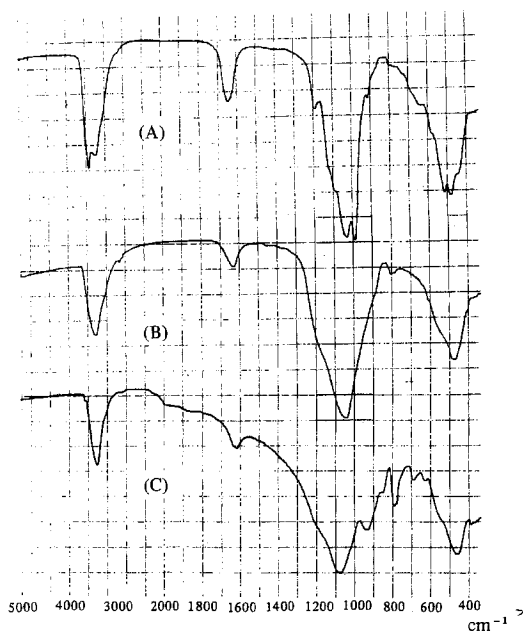


Fig.13 Infrared spectra of Attapulgite

(Georgia, USA)

(A) Attapulgite

(B) Attapulgite treated at 700

(C) Attapulgite treated at 1000

び 1,000 に加熱したものの赤外吸収スペクトルを Fig.13 に示した。

3,700~3,000 cm^{-1} 付近の吸収及び 1,640 cm^{-1} 付近の吸収は構造水及び層間水に起因する吸収, 1,000 cm^{-1} 付近は Si-O, による吸収, 500 cm^{-1} 付近は Si-O-Al-Si-O-Al-OH 等の吸収が考えられる。700 に加熱したものは非晶質シリカに類似した吸収を示すことから, 700 付近でアタパルジャイトの構造が非晶質に変化したものと考えられる。1,000 に加熱したものは石英に類似した吸収を示す。

3・4・3 X線回折分析

アタパルジャイトの原土, 700 に加熱したもの及び 1,000 に加熱処理したものの X 線回折図形を Fig.14 に示す。

原土は不純物として石英を多く含んでおり, この石英の回折線が強くなっている。

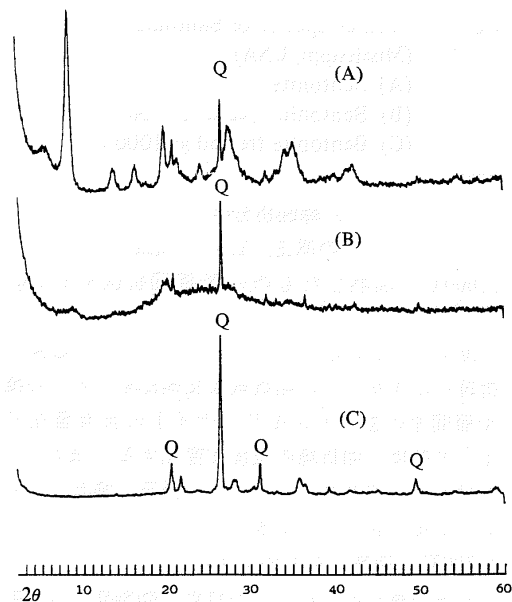


Fig.14 X-ray diffraction patterns of Attapulgite (Georgia, USA.)

(A) Attapulgite

(B) Attapulgite treated at 700

(C) Attapulgite treated at 1000

Q: -Quartz

ノート 粘土鉱物の加熱による構造の変化

700 に加熱したものはわずかに石英及びアタパルジャイトの回折線がみられるが、大部分は非晶質に変化している。しかし、1,000 に加熱したものは石英の回折線が極めて強くなる。この変化は赤外吸収スペクトルの結果と一致している。このことから、アタパルジャイトは、 SiO_2 の含有量が高いため、加熱するとアタパルジャイトの構造が崩れ、一部石英に変化するものと考えられる。

4 要 約

粘土鉱物を加熱した場合に、粘土の種類によって種々の挙動を示し、構造が変化する。この加熱による構造の変化について検討した。

(1)カオリナイト及びハロイサイトは構造水が脱水すると非晶質のメタカオリナイトに変化し、1,000 付近では - アルミナが生成する。

(2)ベントナイトはカオリナイトよりも構造水の脱水温度が高く、1,000 付近でモンモリロナイト構造が崩れて非晶質となる。

(3)アタパルジャイトは複雑な構造水の脱水を示すが、構造水の脱水と共にアタパルジャイト構造が非晶質となり、1,000 付近では石英が生成する。

このように粘土鉱物を加熱すると構造の変化が生じるために、原土の種類が判明している焼成粘土は、その構造の状態から、およその焼成温度が推定できる。これらの熱特性を輸入品に応用したところ、良好な結果が得られた。

文 献

- 1) 日本粘土学会編:粘土ハンドブック, 技報堂(1967)
- 2) 吉木文平:耐火物工学, 技報堂(1982)
- 3) 芝崎靖雄, 前田武久, 渡村信治:窯業協会誌, 92, No.2, 77(1984)
- 4) 武藤五生:本誌, 8, 81(1969)
- 5) 井上昭郎:本誌, 8, 87(1969)
- 6) 武藤五生:本誌, 10, 95(1970)