

ノート

アルカリ処理及び加熱処理による珪藻土の変化

武 藤 五 生*

1 諸 言

珪藻土は珪藻の遺骸が水底に積ってできたもので海成層、湖成層から得られ多種多様の形をしており、いずれも非晶質シリカを主体とするものである。今回研究の発端となった珪藻土は、鹹水湖の表土より採掘したもので結晶性シリカを主体とすることから特殊な珪藻土といえる。

関税率表において天然の珪藻土と活性珪藻土は税番、税率を異にしているために鑑別する必要がある。関税率表でいう活性珪藻土とは、天然の珪藻土に炭酸ナトリウム又は塩化ナトリウムのような半融剤を加えてか焼し、砕き、類別したものという。

活性珪藻土については井上¹⁾、平松²⁾、藏重³⁾らが報告しているが、加熱処理、活性化処理、微粉碎処理等によるそれぞれの性状変化を知ることが、通常の分析方法では難かしいことが多い。

活性化処理の有無を判定する重要な手段として、ナトリウムイオンの検出、クリストバライトの生成状態及び色の変化を使用して来たが、鹹水湖より採掘した珪藻土は従来の方法によると、天然の珪藻土であるにもかかわらず、活性珪藻土に近似した挙動を示し区別がつけ難い。

筆者は、加熱処理及びアルカリを添加し加熱処理をする活性化によって生成するクリストバライトの状態をX線回折試験、また、同じ条件において珪藻の殻がどの様に形状変化するかを走査電子顕微鏡で観察し、鹹水湖より採掘した珪藻土及び市販の各種珪藻土との間における違いを比較し検討を行った。

2 実 験

2・1 試 料

実験に使用した主な試料を次に示す。

天然珪藻土	大分県 白山工業(株)
天然珪藻土	石川県 県工業試験所
天然珪藻土	鹹水湖産 シアトル ADCO Inc.
天然珪藻土	Filter cel
か焼珪藻土	Standard Super cel
か焼珪藻土	Celite 505
か焼珪藻土	Celite 512
活性珪藻土	Hyflo Super cel

} カリフォルニア
} Jhons man ville

国産の珪藻土は、採掘直後の湿った状態で入手したものを使用した。

2・2 装置及び測定条件

2・2・1 走査電子顕微鏡

日本電子(株) JSM 35型

試料表面に約100 nmの金蒸着をしたものについて、加速電圧25kVで観察した。

2・2・2 X線回折装置

理学電気(株) D 9 C型

管球 Cu-K α 、管電圧 35kV、管電流 20mA の条件で SC カウンターを用いてクリストバライトの最強ピーク 2 21.9° (d 値 4.05) を測定した。

2・2・3 電気炉

三陽理化学機械 SKY 450 T型、Max. 1,450 昇温後、2時間加熱処理をしたあと取り出し、デシケーターの中で放冷した。

2・3 処理方法

国産の天然珪藻土を室内に放置して自然乾燥させたのち弱い力で粉碎し、100 メッシュを通過し 200 メッ

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

シューを通過しない珪藻土を分析試料（以下「原土」と呼ぶ）とした。

原土に無水炭酸ナトリウムの1, 3, 5, 10%水溶液を加え、良く攪拌したのち蒸発皿に全量を移し入れ、水溶上で蒸発乾固し、次いで105定温乾燥器で乾燥する。弱い力で粉碎し均一にしたのち、石英るつぼに約10gはかりとて電気炉に入れ、500, 800, 1,000, 1,200, 1,400の各温度で時々攪拌しながら2時間加熱処理をした。放冷後、弱い力で粉碎したものを色の変化の観察、X線回折試験、走査電子顕微鏡の観察に用いた。

原土と無水炭酸ナトリウムの微粉末をミキサーミルで充分に混合したものを加熱処理した場合、両者が均一に混合し難く、部分的な反応が生じるために前記の水溶液による方法を用いた。

3 結 果

3・1 加熱処理による色の変化

原土及び無水炭酸ナトリウムを添加して加熱処理をした試料の色の変化をFig. 1に示す。色名は、JIS Z 8102 慣用色名による。

色が変化する原因は、珪藻土を無水炭酸ナトリウムと共に加熱することによって珪藻土の一部が溶融し、表面にガラス状物質が生成されることによる。



即ち、ガラス質 Na_2SiO_3 の生成により光が乱反射し

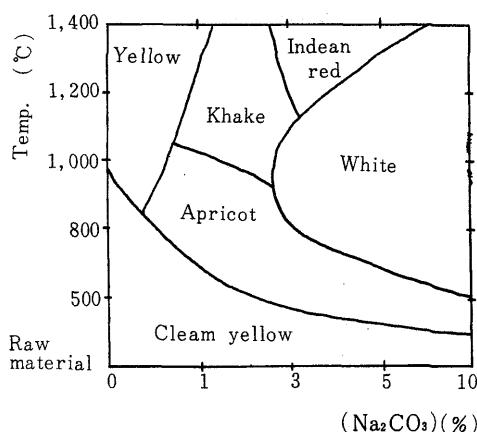


Fig. 1 Situation of colour change by heating with sodium carbonate

て白色に見える状態となる。一般に活性珪藻土が白色をしているのはこのためである。

Fig. 1においては、無水炭酸ナトリウムを3%添加して1,000の加熱処理をすることによってガラス質が生成されることがわかる。しかし、加熱温度がこれより高い場合又は低い場合には無水炭酸ナトリウムの添加量を増加しないとガラス質の生成がされにくい。

3・2 無水炭酸ナトリウム添加量と加熱処理温度の関係

3・2・1 X線強度の測定

無定形シリカである天然の珪藻土を無水炭酸ナトリウムと共に加熱処理することによって、結晶性シリカであるクリストバライトに変化する状態をしらべるため、クリストバライトの最強ピーク2 21.9°(d値4.05)における回折線の強度差を比較した。

無水炭酸ナトリウムを1%添加して1,400で加熱処理をした時の回折線強度を100として、それぞれの比を求めた。その結果をFig. 2に示す。また、市販珪藻土の強度比をTable 1に示す。

Table 1 X-ray intensity at 2 21.9° of cristobalite by X-ray diffractmetry

Sample	X-ray intensity
Natural(Salt lake)	66.2
Natural	1.5
Filter cel	1.3
Celite 505	1.3
Celite 512	2.6
Hyflo Supercel	19.5

X線強度より見た場合、無水炭酸ナトリウムの添加量に関係なく1,000程度の加熱処理でクリストバライトの生成がみられ、無水炭酸ナトリウム1~3%の添加量においては、加熱処理温度900附近からクリストバライトの生成が顕著にみられる。無水炭酸ナトリウムが無添加の場合でも1,000以上の加熱処理によってクリストバライトの生成がみられるが、Fig. 1より白色でないことがわかる。即ち、ガラス質ができていないので活性化した珪藻土とはいえない。

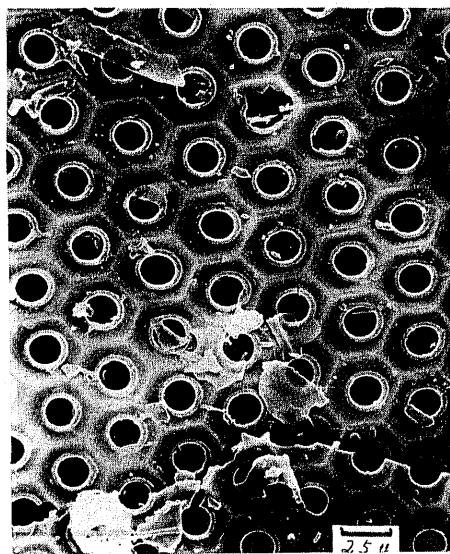
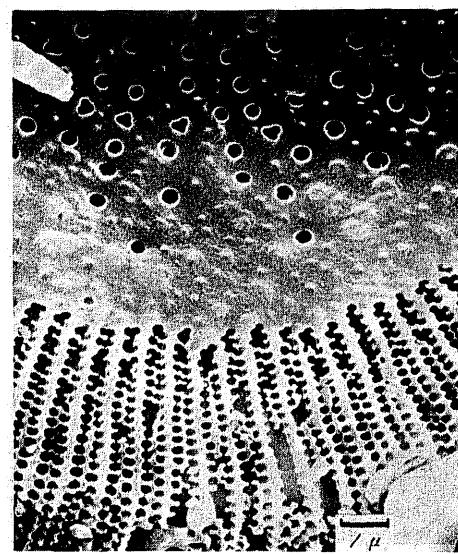
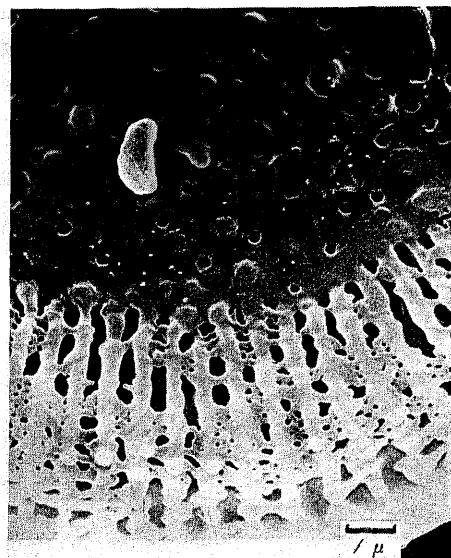


Photo. 1 Natural (X4,000)

Photo. 2 800 heated with
 Na_2CO_3 5% (X10,000)Photo. 3 800 heated with
 Na_2CO_3 10% (X4,000)Photo. 4 1,000 heated with
 Na_2CO_3 0% (X10,000)

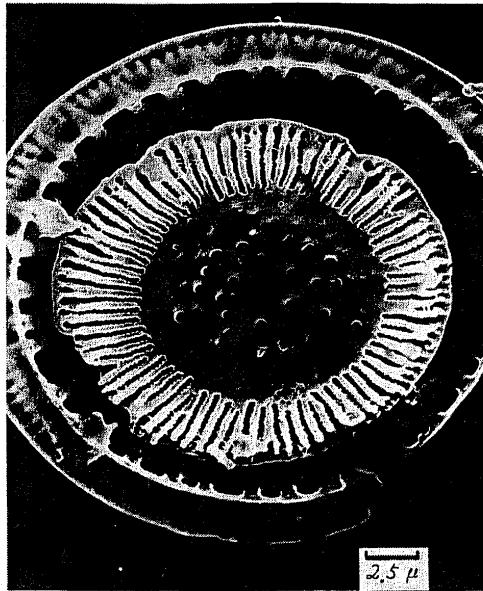


Photo. 5 1,000 heated with
 Na_2CO_3 1% (X4,000)

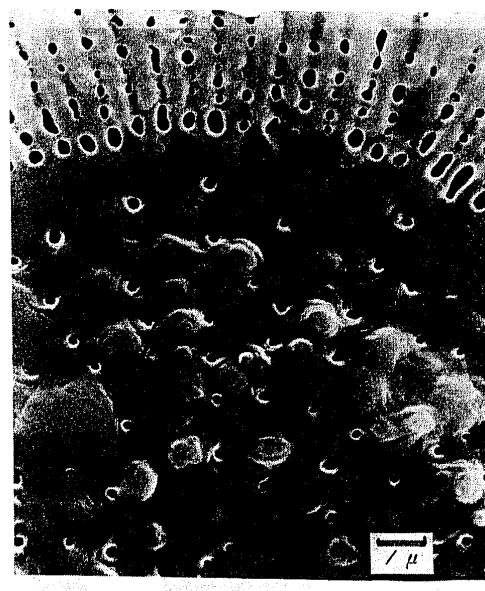


Photo. 6 1,000 heated with
 Na_2CO_3 3% (X10,000)

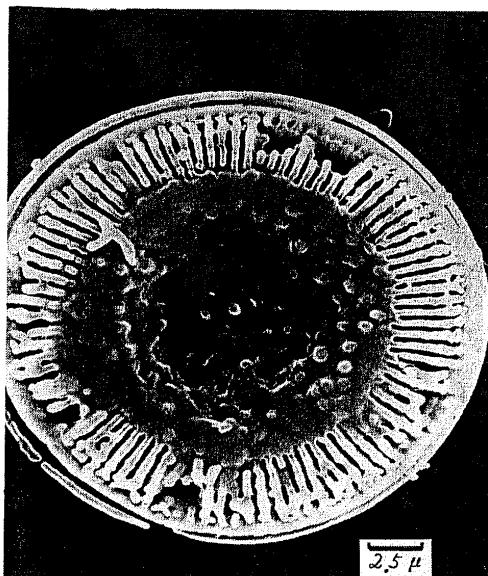


Photo. 7 1,000 heated with
 Na_2CO_3 5% (X4,000)

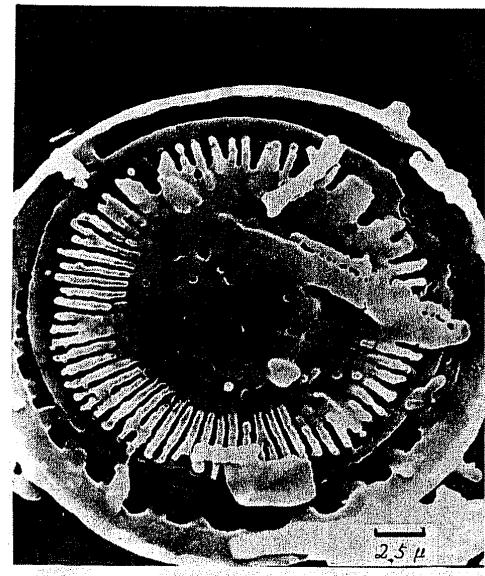


Photo. 8 1,000 heated with
 Na_2CO_3 10% (X4,000)

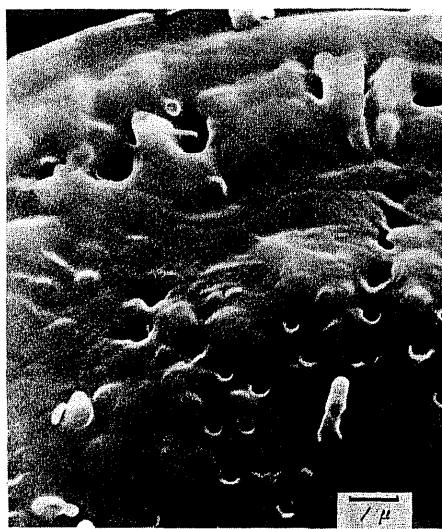


Photo. 9 1,200 heated with
 Na_2CO_3 0% (X10,000)

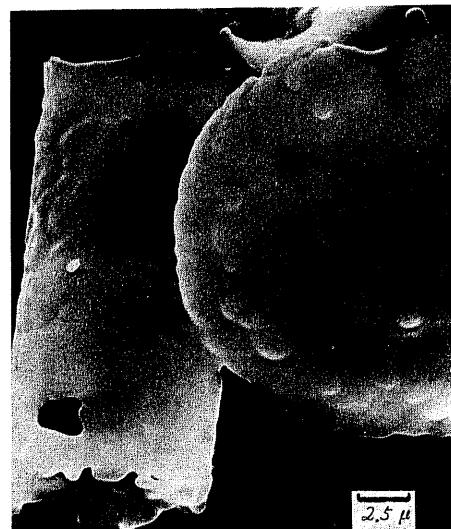


Photo. 10 1,200 heated with
 Na_2CO_3 5% (X4,000)

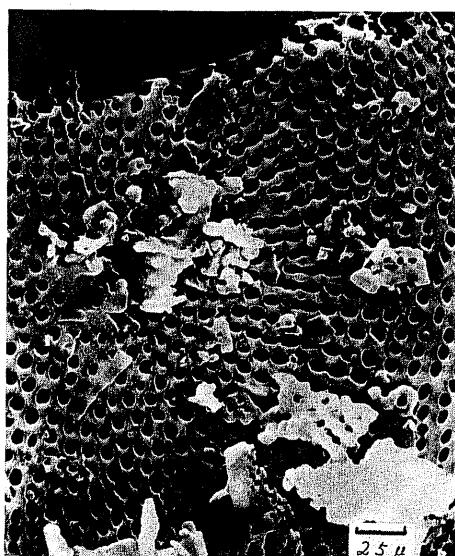


Photo. 11 Mining from salt lake
(X4,000)

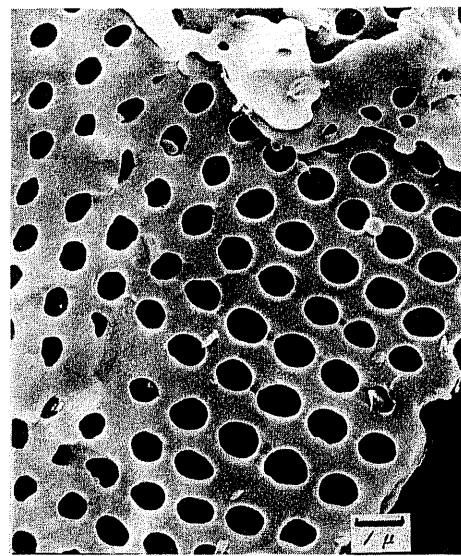


Photo. 12 Mining from salt lake
(X10,000)

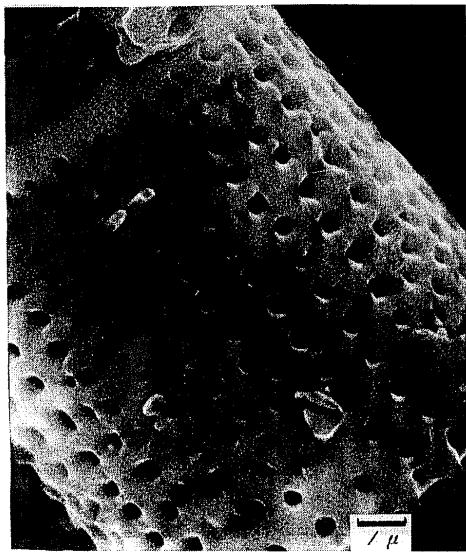


Photo. 13 Mining from salt lake
(X10,000)

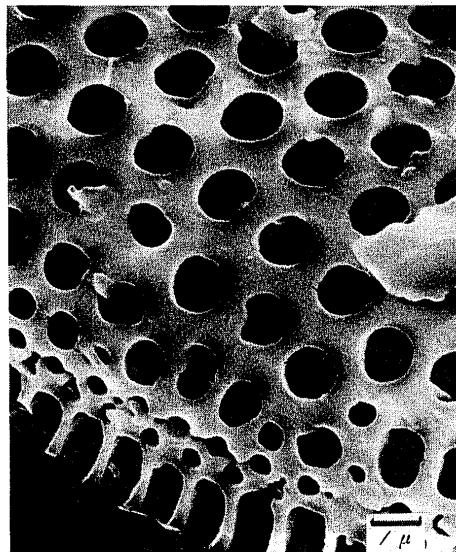


Photo. 14 Ceite 505 (Calcined)
(X10,000)

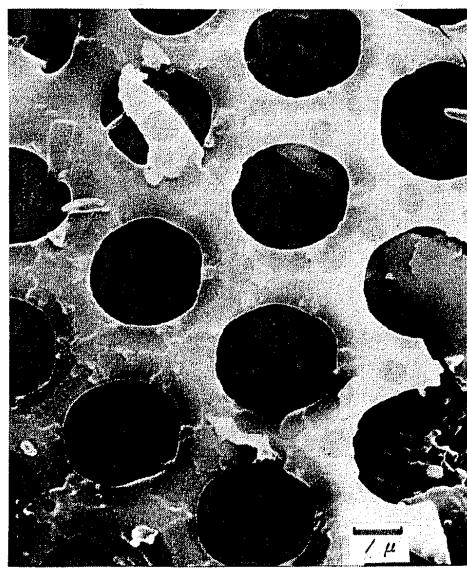


Photo. 15 Celite 512 (Calcined)
(X10,000)

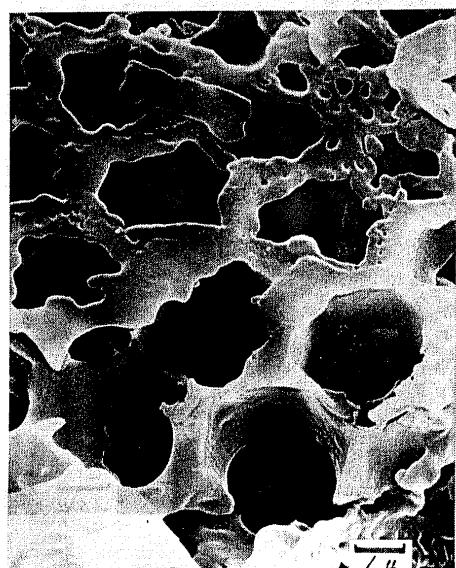


Photo. 16 Hyflo Super - cel
(Activated) (X10,000)

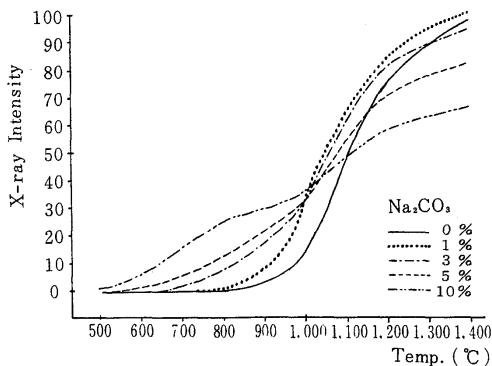


Fig. 2 X-ray intensity at $2\theta = 21.9^\circ$ of cristobalite by X-ray diffractometry

3・2・2 走査電子顕微鏡による観察

無水炭酸ナトリウムを添加して加熱処理することによる珪藻土の表面状態の変化を、X線強度の測定に用いた試料を使用して走査電子顕微鏡により観察した。

結果を Fig. 3 及び Photo.1 ~ 16 に示す。

無水炭酸ナトリウムを添加し加熱処理をして活性化させた珪藻土 Photo.2, 3, 5~8, 10, 16 は表面が溶融又は一部溶融し形がくずれていることが観察されるが、無水炭酸ナトリウムを添加せず 1,000 度の加熱処理をしたか焼の珪藻土 Photo.4, 14, 15 は、表面状態に大きな変化が観察されないことから両者を表面状態の観察によって区別することができる。

一方、鹹水湖より採掘した珪藻土は Photo.11~13 のように全く表面状態に変化が無く、天然の珪藻土と同じ形状が観察されることから、活性化した珪藻土と区別することができる。

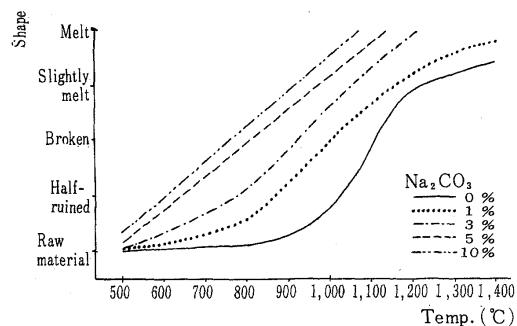


Fig. 3 Condition of the surface by scanning electron microscope

4 まとめ

走査電子顕微鏡により珪藻の殻を観察すると、天然の珪藻土及び鹹水湖より採掘した珪藻土は、形状にほとんど変化がみられない。また、単なる加熱処理では表面状態が一部変化している部分もみられるが、天然の珪藻土とほとんど大きな差は観察されない。しかし、活性化処理をした珪藻土は、全体が溶融し完全に形状がくずれているものが多いことがわかる。

鹹水湖より採掘された珪藻土は、従来の鑑別方法では天然の珪藻土が活性珪藻土かの判定が難しかったが、今回検討した走査電子顕微鏡による観察方法で鑑別が容易となった。

終りに、本研究を行うに際し試料を提供下さった白山工業株式会社、石川県工業試験所、東京興業貿易商會に感謝します。

文

献

1) 井上明郎：税關鑑査資料，No.9, 79 (1961).

2) 平松鎧一：本誌，No.2, 45 (1966).

3) 蔵重昌輔：本誌，No.2, 59 (1966).

Transformation of Siliceous Fossil Meal by Alkaline Treatment and Heat Treatment

Itsuo MUTO*

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

So far the identification of natural siliceous fossil meal and its activated product has been carried out by the detection of colours, Na ion and cristobalite.

However siliceous fossil meal mined from salt lake was difficult to distinguish from its activated product by the present method of analysis because of the similar behavior.

Transformation of siliceous fossil meal by heating with or without Na_2CO_3 was observed by X-ray diffractometry and scanning electron microscope.

Consequently it was found that the observation of surface condition by scanning electron microscope were useful to the identification of siliceous fossil meal mined from salt lake and activated siliceous fossil meal.

Received Aug. 30, 1978