

珪藻土からのトバモライトの合成

——岡山県蒜山産珪藻土の有効利用に関する研究（第1報）——

坂 本 尚 史

岡山理科大学教養部

土 井 章

岡山理科大学応用化学科

（昭和54年9月21日 受理）

1. まえがき

岡山県北部の蒜山原地域には、第四紀更新世と推定される陸水成層の蒜山原層が広く分布しており、その下部層には40～50mにおよぶ珪藻土層が胚胎されている。この珪藻土は、現在、昭和化学工業(株)岡山工場として採掘、精製され、ラジオライトの商品名で販売されている。そのおもな用途は汙過助剤、増量材、保温材などである。また、本地域には実際に採掘されているもののほかに、火山灰等を不純物として含むため、多量の珪藻土が利用されずに廃棄されている。

筆者らは、これらの珪藻土のより有効な利用法を開発することを目的とする研究を行っている。今回その一部として、建築材料としての有用性と吸着剤としての利用の可能性に着目して、珪藻土を酸化カルシウムとともに水熱処理を行うことにより、ケイ酸カルシウム系水和物のひとつであり耐火、保温材料として広く用いられている 11\AA トバモライト*（以下、単にトバモライトと記す）の合成を行った。さらに、得られたトバモライトの重金属に対する吸着特性の検討をも合わせて行ったが、この点については次報に報告する。

なお、珪藻土を出発物質とするトバモライトの合成については、すでに近藤ら（1967）¹⁾をはじめいくつかの報告がなされているが、本報では主としてX線回折および走査型電子顕微鏡観察（以下SEM観察と記す）による結果について報告する。

2. 実験

2. 1 出発物質

出発物質として用いたのは、前述の蒜山産珪藻土で昭和化学工業(株)の製品であり、精製粉碎したもの（以下原土と記す）およびこれを煅焼したもの（以下煅焼土と記す）の2種である。これらの珪藻土は、X線回折によれば両者の相違は認められず、全体としてほぼ非晶質であり、不純物としてわずかにクリストバル石、石英および長石の回折線が認め

* トバモライトには、その $d(002)$ 値により、 11\AA 、 14\AA 、 9\AA の3つの型が知られているが、このうち水熱合成で得られ、広く利用されているのは 11\AA 型トバモライトのみである。

られる。なお、これらのうちクリストバル石については、これが不純物として混入したものであるのではなく、珪藻土が地質時代の中に結晶化したものであることも考えられる。SEM 写

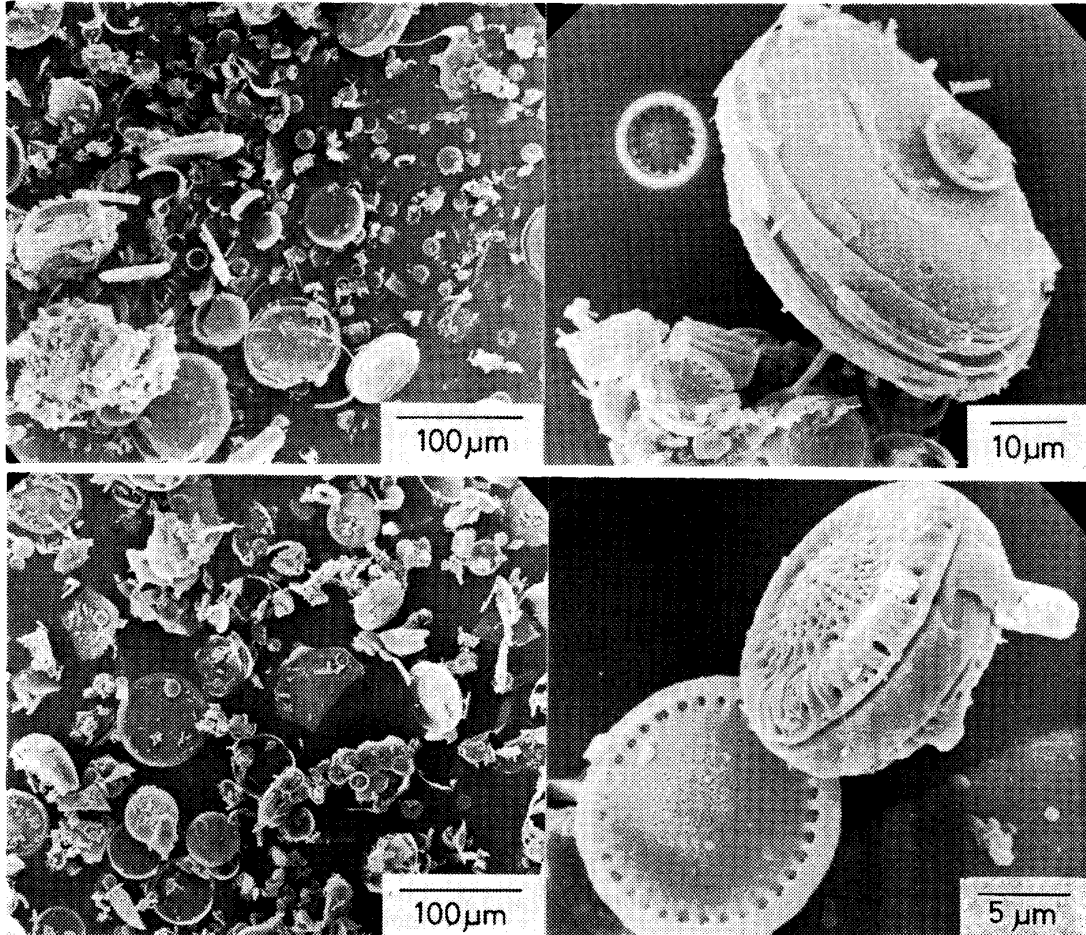


図1. 珪藻土（未処理）のSEM写真（上：原土，下：煨焼土）

表1. 珪藻土の化学分析値，（大田(1962)²⁾，単位％）

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig. loss
原土	84.4	7.3	1.2	1.4	0.4	5.8
煨焼土	87.2	8.0	1.4	0.7	0.2	2.6

真（図1）では円板状の珪藻（優占種は *Stephanodiscus niagarae* EHRENBERG といわれている）のみが認められ、不純物は認められなかった。地質図説明書に掲げられたこの珪藻土の化学分析値を表1に示す。実験にあたっては、100メッシュの篩を通過したものを用いた。

2. 2 実験方法

水熱処理実験においては、内容積約 10ml のテフロン製ビーカーを内装したモーレー型ポンペを用い、珪藻土 150mg に酸化カルシウム試薬を珪藻土中の Si+Al に対して Ca₁がモル比で 0.3~3.0（以下 Ca/Si 比と記す）になるように混合し、蒸留水 5ml を加えて電気炉中で反応させた。実験終了後はポンペを空气中で放冷させ、pH を測定した後 0.45μm

のマイクロフィルターで固液の分離，洗浄を行い，生成物は空気中で風乾させた。

生成物の同定は，X線粉末回折法によったが，主な生成物についてはSEM観察も合わせて行った。X線回折は日本電子(株)製 JDX-8S 型により，ニッケルフィルターによる $\text{CuK}\alpha$ 線を用い，電圧 30kV，電流 14mA，スリット系 $1^\circ-0.2\text{mm}-1^\circ$ ，時定数 1sec.，走査速度 $2^\circ(2\theta)/\text{min.}$ の条件で測定した。また SEM 観察は生成物を直径 10mm の試料台に両面テープにより固定し，厚さ数 100Å 程度の金によるコーティングを行った後，日本電子(株)製 JSM-35 型により 15kV の加速電圧で観察した。

3. 実験結果

温度 150°C および 200°C，Ca/Si 比 0.3~3.0，処理期間 3~72時間の条件で約80回の実験を行った。圧力はいずれの場合も飽和蒸気圧であり，200°C で約15気圧，150°C で約4.7

表2. 原土の代表的実験条件

実験番号	Ca/Si 比	処理温度 (°C)	処理期間 (時間)	結 pH	果 生成物*
10401	3.0	150	24	11.0	CSH+C
10325	"	"	72	11.0	CSH+C
10416	2.0	"	12	11.0	CSH+C
10337	"	"	24	11.0	CSH+C
10327	"	"	72	11.0	CSH+C
10334	1.0	"	3	11.0	CSH+C
10440	"	"	6	11.0	CSH+C
10412	"	"	12	11.0	CSH+C
10335	"	"	24	11.5	T+C
10323	"	"	72	10.8	T+C
10410	0.5	"	3	11.0	CSH+C
10442	"	"	6	10.8	CSH+C
10413	"	"	12	9.2	CSH+C
10339	"	"	24	7.6	l. T+C
10403	0.3	"	24	7.8	CSH+C
10331	"	"	72	8.8	CSH+C
10332	3.0	200	3	10.8	CSH+C
10308	"	"	6	11.0	CSH+C
10310	"	"	12	11.0	CSH+C
10295	"	"	24	11.0	CSH+C
10298	"	"	72	11.0	CSH+C
10320	2.0	"	3	11.0	CSH+C
10304	"	"	6	11.0	CSH+C
10307	"	"	12	11.0	CSH+C
10294	"	"	24	11.0	CSH+C
10292	"	"	72	11.0	CSH+C
10314	1.0	"	3	10.0	CSH+C
10301	"	"	6	11.0	l. T+C
10302	"	"	12	11.0	T+C
10287	"	"	24	11.0	T+C
10290	"	"	72	11.0	T+C
10426	0.5	"	3	5.4	CSH+C
10316	"	"	6	11.0	l. T+C
10312	"	"	12	10.0	l. T+C
10300	"	"	24	10.4	T+C
10324	"	"	72	5.4	T+C
10326	0.3	"	3	10.8	CSH+C
10448	"	"	6	8.2	CSH+C
10452	"	"	12	7.6	CSH+C
10450	"	"	24	6.8	l. T+C

* T: トバモライト, CSH: CSH (I), C: 方解石, l.: 少量

表3. 煨焼土の代表的実験条件

実験番号	Ca/Si 比	処理温度 (°C)	処理期間 (時間)	結 果	
				pH	生成物*
10402	3.0	150	24	10.8	CSH+C
10326	"	"	72	11.8	CSH+C
10415	2.0	"	12	11.0	CSH+C
10338	"	"	24	10.8	CSH+C
10328	"	"	72	11.0	CSH+C
10334	1.0	"	3	11.0	CSH+C
10441	"	"	6	11.0	CSH+C
10411	"	"	12	11.0	CSH+C
10336	"	"	24	10.8	T+C
10327	"	"	72	10.8	T+C
10274	0.5	"	3	11.0	CSH+C
10443	"	"	6	10.8	CSH+C
10414	"	"	12	7.8	CSH+C
10400	"	"	24	10.4	l. T+C
10404	0.3	"	24	7.6	CSH+C
10332	"	"	72	8.6	CSH+C
10321	3.0	200	3	11.0	CSH+C
10317	"	"	6	11.0	CSH+C
10311	"	"	12	10.8	CSH+C
10296	"	"	24	11.2	CSH+C
10299	"	"	72	11.0	CSH+C
10319	2.0	"	3	11.0	CSH+C
10309	"	"	6	11.0	CSH+C
10306	"	"	12	11.0	CSH+C
10288	"	"	24	11.0	CSH+C
10293	"	"	72	11.2	CSH+C
10318	1.0	"	3	11.0	CSH+C
10305	"	"	6	10.8	i. T+C
10303	"	"	12	11.0	T+C
10289	"	"	24	11.0	T+C
10291	"	"	72	11.0	T+C
10427	0.5	"	3	11.0	CSH+C
10315	"	"	6	9.6	CSH+C
10313	"	"	12	10.4	l. T+C
10297	"	"	24	11.2	T+C
10325	0.3	"	3	10.8	CSH+C
10449	"	"	6	8.2	CSH+C
10453	"	"	12	7.8	CSH+C

* T: トバモライト, CSH: CSH (I), C: 方解石, l.: 少量

気圧である。その代表的実験条件と生成物の同定結果を表2および3に示す。表から明らかかなように、原土と煨焼土とはほとんど差異が認められないので、以下には原土の結果についてのみを述べる。

3. 1 X線回折

処理温度 200°C, 処理期間24時間の条件で, Ca/Si 比を 0.3~3.0 と変化させた処理の生成物のX線回折図形を図2に示す。図から明らかかなように, Ca/Si 比が 0.3 の生成物においてすでに 11.5Å および 3.1Å の回折線が認められる。これらの回折線は Ca/Si 比が大きくなるとともに強度を増し, Ca/Si 比が 1.0 では, 表4に示すようにそのX線回折図形はトバモライトのそれによく一致している。従って, Ca/Si 比が 0.3, 0.5 および 1.0 の生成物ではトバモライトが生成していると考えられる。また, Ca/Si 比が 0.3 の生成物にわずかに認められる 3.04Å の回折線は方解石によるものと思われるが, これもまた Ca/Si 比の増大とともに強度を増し Ca/Si 比が 2.0 および 3.0 の生成物ではトバモライト

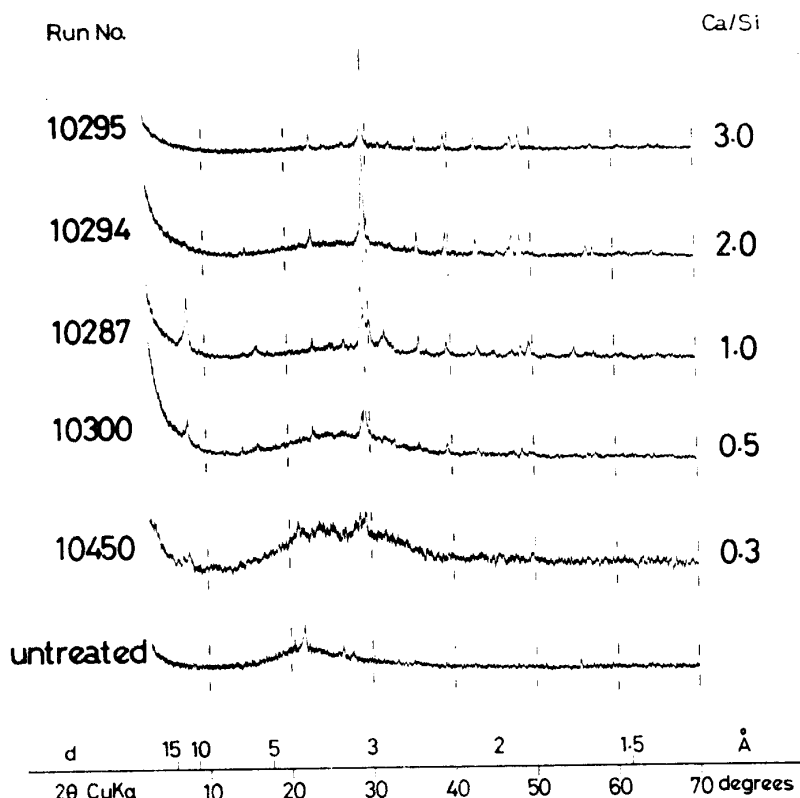


図2. 生成物のX線回折図形 (原土, 200°C, 24時間)

による回折線は認められず, その回折図形は方解石のそれとよく一致している. なお, Ca/Si 比が 2.0 および 3.0 の生成物においても後述のように SEM 観察によれば特徴的な形態の生成物が認められ, 非晶質 (X線回折では回折線を示さない) と思われる CSH (I) が生成しているものと考えられる.

つぎに, 処理温度 150°C で Ca/Si 比を変化させた生成物のX線回折図形を図3に示す. 得られた結果は 200°C の場合とほぼ同様であるが, トバモライトの生成は Ca/Si 比が 0.3 の場合には認められず, 0.5 および 1.0 の場合にのみ認めらる. 他の場合には CSH (I) が生成しているものと考えられる.

一方, 処理温度 200°C, Ca/Si 比 1.0 一定で処理期間を 3~72時間と変化させた場合 (図4) には, 3時間の処理では原土に含まれていたクリストバル石は分解しているが, 方解石が生成しているのみでトバモライトの生成はみられない. しかし, SEM 観察等によればすでに CSH (I) が生成しているものと考えられる. 6時間になると方解石のほか新たに 11.6Å および 3.1Å の回折線が現われ, トバモライトが生成しはじめているものと考えられる. これらの回折線は処理期間が増すとともに強度および鋭さを増し, 24時間以上の生成物ではそのX線回折図形は結晶度のよいトバモライトのそれによく一致している.

3. 2 SEM 観察

処理温度 200°C, 処理期間24時間で Ca/Si 比を 0.3~3.0 と変化させた処理の生成物の SEM 写真を図5に示す. 図には珪藻粒子の全体像とその拡大像を示した. 図から明らか

表4. トバモライトのX線回折データ

(1)			(2)		(3)		
hkl	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	hkl
002	11.3	80	11.6	100			
200	5.67	4					
201	5.48	25	5.45	21			
			3.84	21	3.86	12	102
006	3.78	6					
021	3.64	8					
205	3.53	20	3.54	11			
023	3.31	18	3.32	10			
220	3.08	100	3.08	67			
			3.03	54	3.035	100	104
222	2.98	65	2.98	39			
					2.845	3	006
400,207	2.82	40	2.81	25			
402	2.738	10	2.73	8			
404	2.526	12	2.53	7			
027	2.434	10	2.442	6	2.495	14	110
209	2.297	8	2.286	17	2.285	18	113
406	2.264	14					
423	2.146	16					
			2.094	12	2.095	18	202
228,029	2.080	10					
425,408	2.001	20	2.004	8			
			1.912	12	1.927	5	204
			1.877	6	1.913	17	108
			1.847	15	1.875	17	116
040,427	1.842	40					
603	1.822	6					
0211	1.795	<2					
605	1.738	4					
620,429	1.673	20	1.671	7			
607,245	1.627	10			1.626	4	211
					1.604	8	212

(1) トバモライト, ASTM 19-1364

(2) 処理生成物, Run No. 10287, (原土, 200°C, Ca/Si=1.0, 24時間)

(3) 方解石, ASTM 5-0586

なように、珪藻粒子の円板状の外形は比較的よく残っており、生成物は粒子の表面に、あるいは粒子全体を置き換えるような形で生成していることが観察される。Ca/Si比が0.3の場合には花卉状～薄い板状の生成物が見られる。これは後述するCSH(I)とは異なる形態を示すことから、X線回折の結果と考えあわせると結晶度の低いトバモライトと推定される。Ca/Si比が0.5および1.0では板状の生成が認められ、トバモライが生成していると考えられるが、その外形は後者の方が明瞭で結晶度も良いものと考えられる。この点はX線回折の結果と一致している。Ca/Si比が2.0および3.0では、原ら(1979)³⁾の報告しているものと同様なしわのよった花卉状～筒状の生成物が認められ、CSH(I)が生成しているものと考えられる。

処理温度が150°Cの場合(図6)にも同様な生成物がみられ、Ca/Si比が0.5および1.0ではトバモライト、2.0および3.0ではCSH(I)が生成しているものと考えられる。しかし、Ca/Si比が0.3の生成物では、X線回折ではトバモライトの生成は認められないが、その形態はCa/Si比が0.5あるいは1.0の生成物に酷似している。なお、形態から

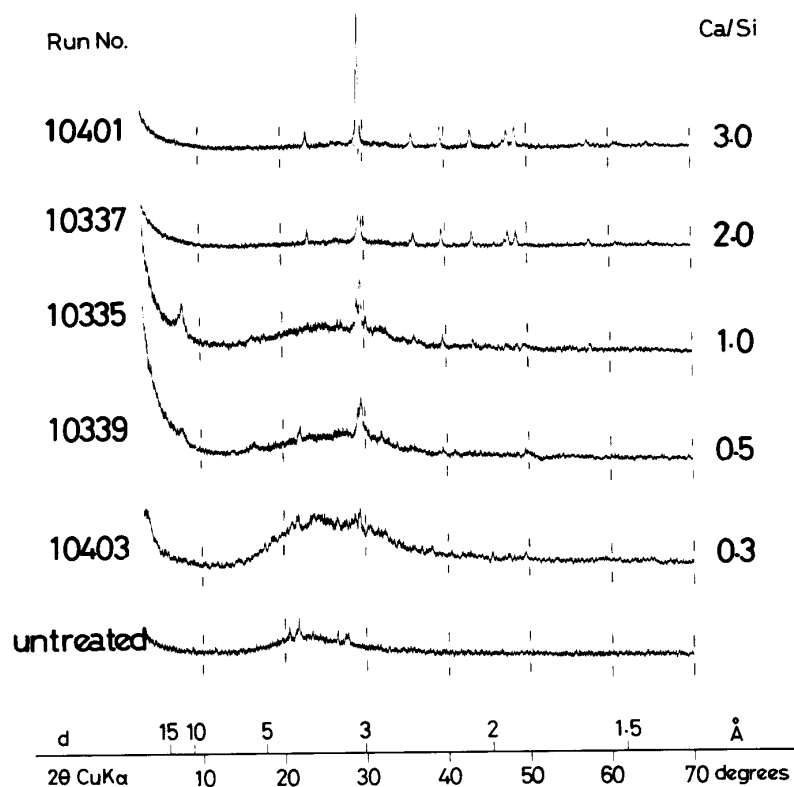


図3. 生成物のX線回折図形 (原土, 150°C, 24時間)

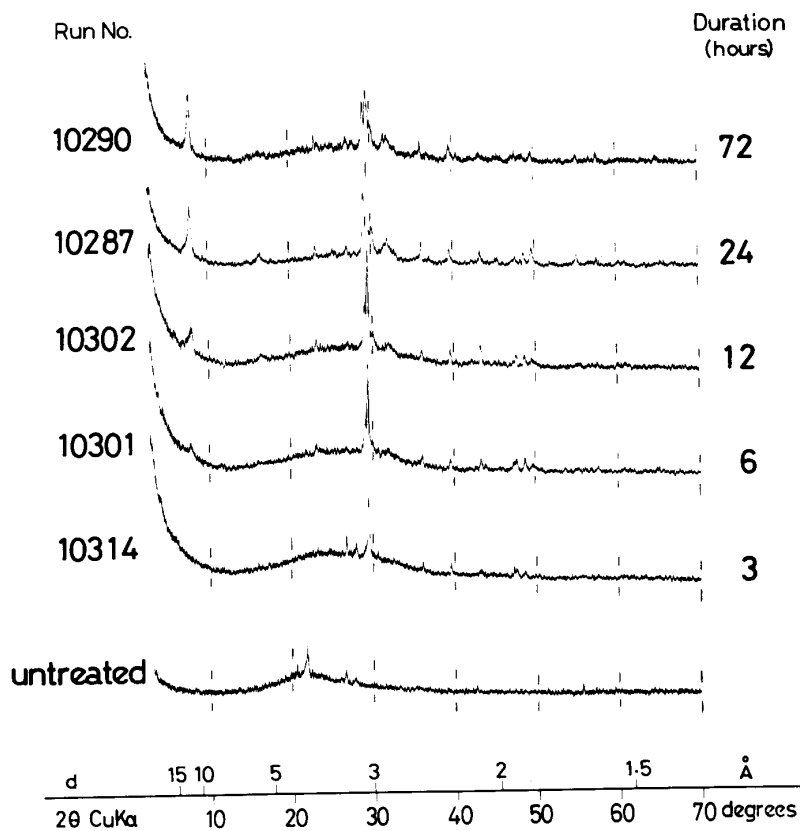


図4. 生成物のX線回折図形 (原土, 200°C, Ca/Si=1.0)

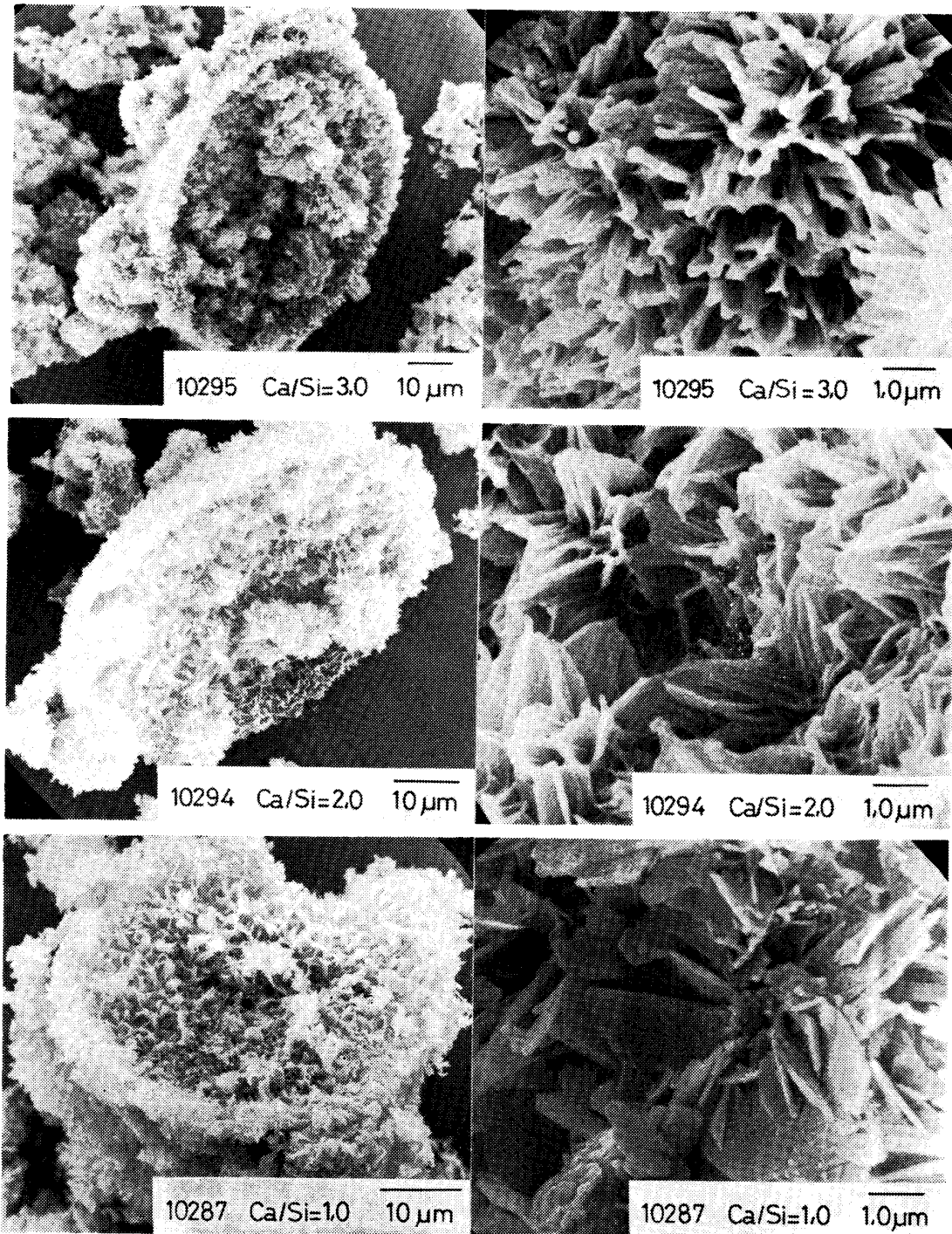


図5. 生成物の SEM 写真 (原土, 200°C, 24時間)

考えると生成したトバモライトの結晶度は 200°C の方が良いものと考えられる。

4. 考察および結論

以上に述べた実験結果から、岡山県蒜山産珪藻土を酸化カルシウムとともに水熱処理を行うことにより、比較的低温で結晶度の良いトバモライトが合成できることが明らかになった。今回の実験によって得られた原土に対する実験結果をまとめて図7に示す。図から明らかのように、トバモライトは Ca/Si 比が 0.5 および 1.0 の場合に主として生成し

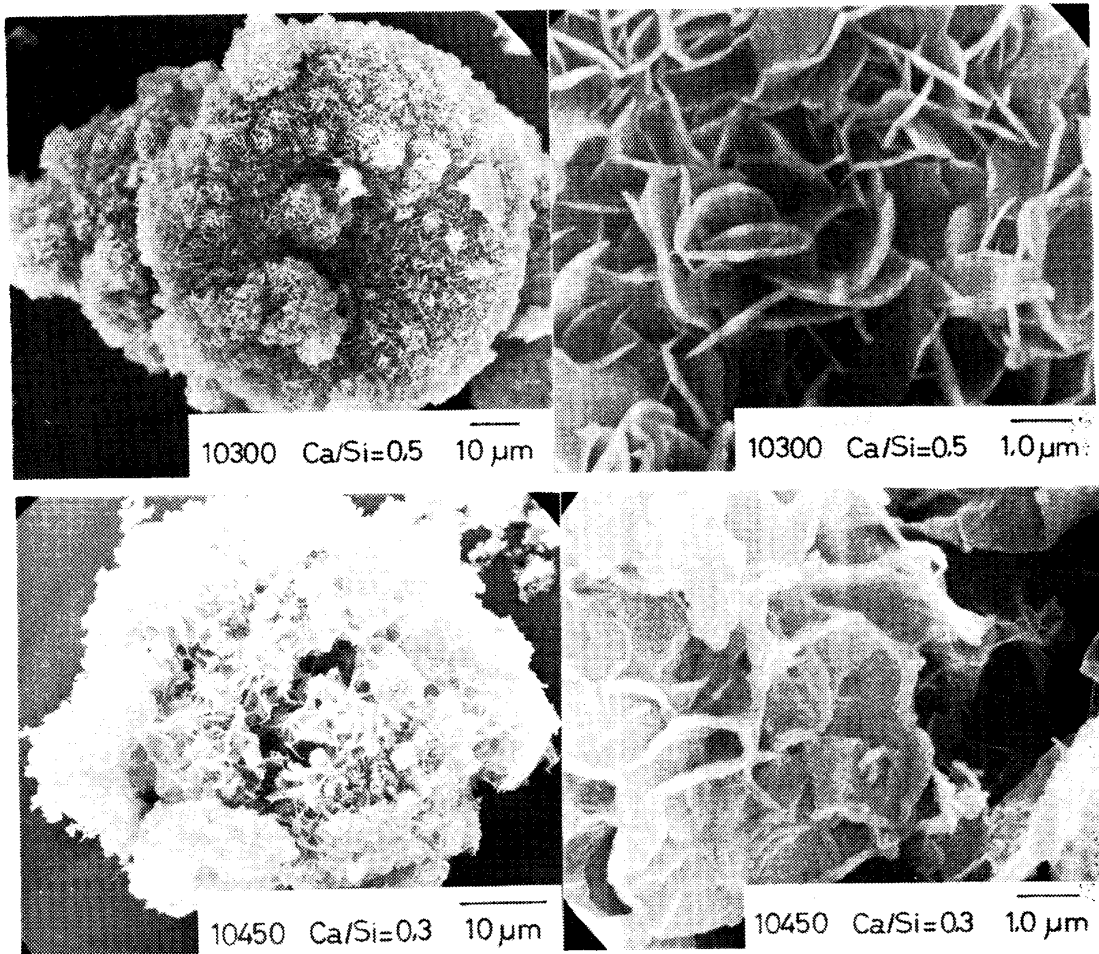


図5. 生成物の SEM 写真 (原土, 200 °C, 24時間) (続き)

ている。これはトバモライトの理想式 $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ($\text{Ca}/\text{Si}=0.83$) から考えて妥当なものと考えられる。

従来、トバモライトの生成過程は、反応の初期に非晶質の CSH (II) が生成し、それが結晶度の低い欠陥の多いトバモライト類似の構造を有すると考えられている CSH (I) を経て結晶化してトバモライトになるとされている。また、一般にトバモライトの生成範囲は $110^\circ\sim 180^\circ\text{C}$ であり、 $\text{Si}\leftrightarrow\text{Al}$ 置換のない純粋物質では安定領域の上限は飽和水蒸気圧下で 150°C であるといわれており、これより高温ではゾノトライトに転移する。しかし、Roy and Johnson (1965)⁹⁾ は $\text{Si}\leftrightarrow\text{Al}$ 置換量が大きくなると、トバモライトの結晶化の速度が増大するとともに安定領域の上限は高温側にずれると報告している。

一方、光田 (1971)⁵⁾ は、出発物質として非晶質珪酸を用いると低温で酸化カルシウムと容易に反応して初期に CSH (I) を準安定相として生じ、安定相であるトバモライトへの転移は $110^\circ\sim 140^\circ\text{C}$ で 1~3 ヶ月の長時間を必要とすると述べている。しかし、この転移は温度の上昇とともにかなり速く進むようになるものと考えられ、本実験においても 150°C では 24 時間、 200°C では 6 時間以上の処理で X 線回折においてトバモライトの回折線が認められ、比較的短期間の処理で転移が起きたものと思われる。

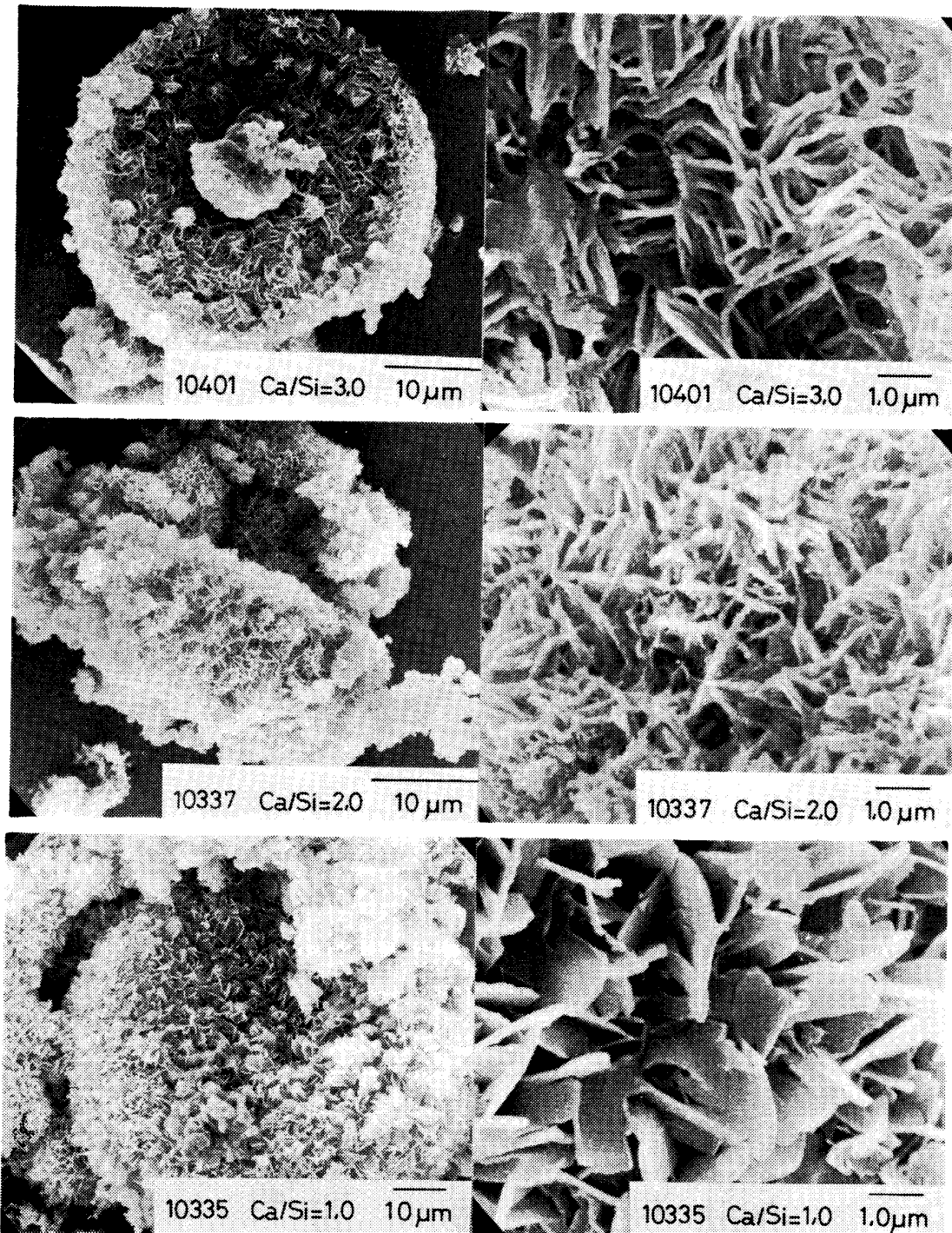


図6. 生成物のSEM写真(原土, 150°C, 24時間)

つぎに, 生成物における $\text{Si} \leftrightarrow \text{Al}$ 置換について考えてみると, 表1に示したように, 本実験に用いた珪藻土(原土)の Al_2O_3 含有量は7.3%, SiO_2 含有量は84.4%であり, これらがすべて生成物中に入るとすれば, 置換量はモル比で10.2%となる. この値は, 合成物について従来報告された最大の値16~18%(下田, 1976⁶⁾; Mitsuda, 1970⁷⁾)よりは小さいが, 天然物の5~10%よりはやや大きいものである. したがって, 本実験で従来いわれている生成範囲より高温の200°Cの生成物にトバモライトが認められることは充分

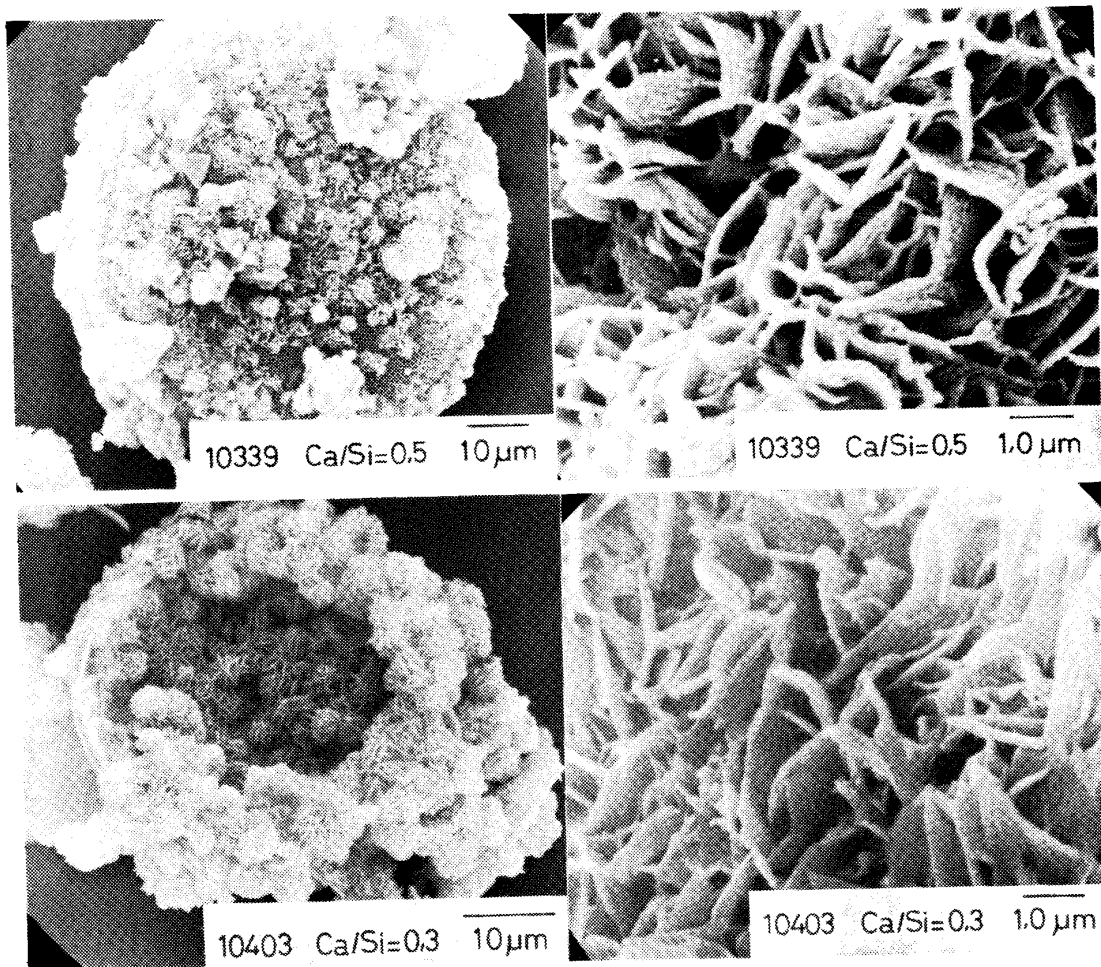


図6. 生成物の SEM 写真 (原土, 150°C, 24時間) (続き)

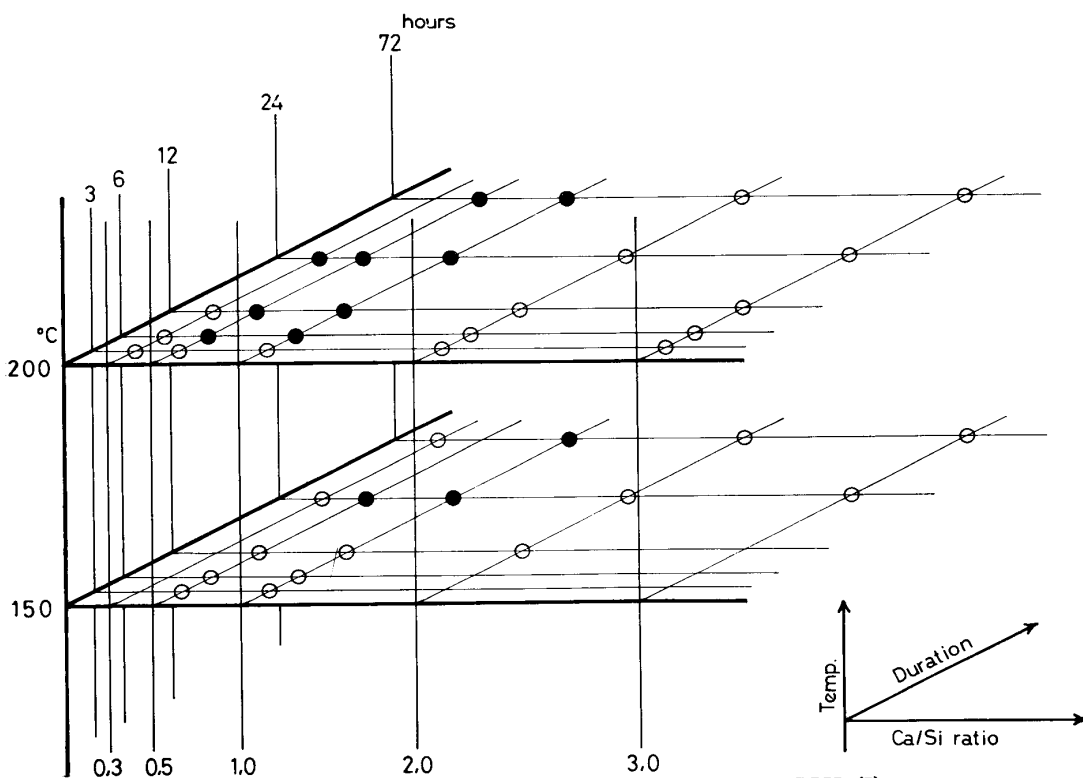


図7. 実験結果 (原土) ● : トバモライト, ○ : CSH (I)

説明できるものと考えられる。

なお、本実験においては Ca/Si 比の大小に関係なくほとんどすべての実験条件において方解石の生成がみられた。これは出発物質中に加えた酸化カルシウムと蒸留水中に含まれていた二酸化炭素との反応によるものと考えられる。このため、出発物質中の Ca の一部は方解石中に入ることになり、生成物（トバモライトおよび CSH (I)）中の Ca/Si 比は出発物質とは異なることになる。また、下田 (1976)⁶⁾ は、方解石が生成すると CaO-SiO₂-H₂O 系の反応を著しく阻害すると述べている。したがって、これらの点は本研究においても今後検討しなければならないものと思われる。

5. まとめ

岡山県蒜山産珪藻土を酸化カルシウムとともに水熱処理を行うことにより、比較的低温、短期間にトバモライトが生成することが明らかになった。本実験の実験条件内では、結晶度の高いトバモライトの生成範囲は温度 150°C および 200°C, Ca/Si 比 0.5~1.0, 処理期間 12 時間以上であった。生成物の吸着特性等については次報に報告するが、今後、方解石の生成の抑制、最適合成条件等についてもさらに検討する必要があるものと思われる。

参考文献

- 1) 近藤連一, 大沢栄也, 松丸 裕, 北村 勝, 加東高明, セメント技術年報, **21**, 92(1967).
- 2) 大田良平, "5 万分の 1 地質図幅説明書「湯本」" 地質調査所, (1962).
- 3) 原 尚道, 井上憲弘, 松田応作, 窯業協会誌, **87**, 333(1979).
- 4) Roy, D. M. and Johnson, A. M., Proc. Internat. Symp. Autoclaved Calcium Silicate Building Products, London, Preprint (1965).
- 5) 光田 武, 鉱物学雑誌, **10**, 特別号 2 号, 118(1971).
- 6) 下田 仁, 早稲田大学理工学部卒業論文, (1976).
- 7) Mitsuda, T., Mineral. Jour., **6**, 143 (1970).

Synthesis of Tobermorite from Diatomaceous Earth

----- Studies on the Effective Industrial Usage of the Diatomaceous Earth from Hiruzen District, Okayama Prefecture (1st Report) -----

Takabumi SAKAMOTO and Akira DOI*

Department of General Education and
*Department of Applied Chemistry,
Okayama University of Science
Ridai-cho, Okayama 700, Japan

(Received September 21, 1979)

Abstract

In order to develop the effective industrial usage, the diatomaceous earth from Hiruzen district was treated hydrothermally with calcium oxide on various Ca (in calcium oxide) / Si + Al (in diatomaceous earth) ratios of 0.3, 0.5, 1.0, 2.0 and 3.0 at temperatures of 150° and 200°C under saturated water vapor pressures. The products were examined by means of X-ray diffraction and scanning electron microscopy.

As a result, it was found that well crystallized 11Å-tobermorite can be obtained at Ca/Si + Al ratios of 0.5 and 1.0 on the treatment for more than 12 hours, while CSH (I) can be formed in other experimental conditions.