

# 火山噴出物を活用した新素材の開発と実用化研究(第2報)

## 微粉碎シラスの水熱処理について

窯業部 袖山研一, 中重 朗, 国生徹郎, 神野好孝, 蘭田徳幸

### Development and Practical Study of New Materials Using of Volcanic Eruption(II)

— Study of Finely Pulverized Shirasu by Hydrothermal Treatment —

Ken'ichi SODEYAMA, Akira NAKASHIGE, Tetsuro KOKUSHO,  
Yoshitaka KAMINO, Tokuyuki SONODA

前報では微粉碎シラスの製造条件と物性試験について述べた。本報では、微粉碎シラスの応用の一例として、人工粘土の合成技術で用いられている水熱処理条件に準じて、微粉碎シラスの水熱処理による粘土化を試みた。その結果、微粉碎シラスは低濃度塩酸処理によって、カオリン鉱物の生成が認められ、その生成量は供試料の比表面積、粒子直径の逆数とほぼ比例関係が成り立つことが明らかになった。

## 1. はじめに

前年度において、衝突板方式ジェット気流粉碎装置（以下ジェットミルと呼ぶ）及びボールミルによる微粉碎シラスの製造を試み、その基礎的物性を調べたが、本報では、その応用として、前年度調整した各種粉碎物に加え、ボールミルの長時間粉碎物、シラスバルーンのボールミル粉碎物及び釜戸長石を用いて、水熱処理によるカオリン鉱物の合成を試みた。なお、水熱処理に関しては、木村ら<sup>1)</sup>の研究により、長石からカオリン鉱物が生成すること、塩化アルミニウムを添加すると処理時間が大幅に短縮されることなどが明らかにされており、本報ではその処理条件を基に、微粉碎シラスの水熱処理を行った。

## 2. 実験

### 2.1 試料の調整

水熱処理の供試料としては、前報にある吉田二次シラス、そのジェットミル粉碎物、ボールミル

粉碎物（略称は前報と同様）の他、前報と同条件による吉田二次シラスのボールミル96、216時間粉碎物（それぞれBM96、BM216と略称する）を用い、比較試料として、シラスバルーンのボールミル粉碎物(balloonと略称)、釜戸長石(feldsparと略称)を用いた。

そのシラスバルーン粉碎物は、2ℓポリ容器、にシラスバルーン100g、水600g、アルミナボール(5mmφ)2,500gを投入し、回転速度120rpmにて24時間摩砕したものである。

### 2.2 水熱処理の実験装置及び方法

水熱処理実験は、低品位陶石の高品位化において、高効率でカオリン鉱物が得られた条件<sup>1)</sup>を採用した。それは、表1に示した条件であり、供試料

表1 水熱処理条件

塩酸濃度	(Wt%)	0.5
塩酸溶液/試料比	(ml/g)	10
AlCl <sub>3</sub> /試料比	(mg/g)	100
温度	(℃)	200
保持時間	(day)	5

量5g一定とし、ステンレスジャケット付70mlテフロン密閉容器を用いた。サンプルには図1に示した試料を用い、その水熱処理物には、供試料のサンプル名にHT-という記号を付けて略称した。

物性測定には化学分析、X線回折、熱重量分析を用いた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 試料

図1に試料調整図、表2に、試料物性を示す。まず、粉碎方法の違いによる調整試料の特徴に

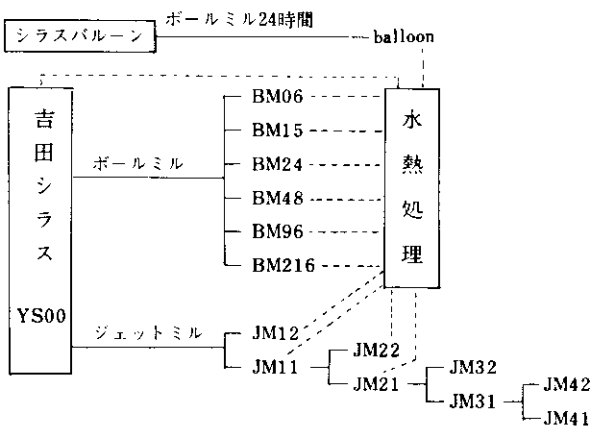


図1 試料調整図

ついて述べる。

ジェットミル粉碎では、粉碎物は粒径で容器採取分とバッグフィルター分の2種類に分けられる。表1においてその違いを見てみると、バッグフィルター分は容器採取分よりSiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Oが少なく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ig. lossが多い傾向が認められる。このことは、シラス風化表面層<sup>2)</sup>及びジェットミルの粉碎特性と関連付けられる。シラス粒子表面は、風化作用、即ちNa<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>のアルカリ等イオン分の溶脱、水分の付着、加水、構造水の生成(Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>%の減少, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%, Ig. loss%の増加)により、結晶性の層状鉱物に近い状態をしていると考えられ、この風化表面層がジェットミルの粉碎特性により、分離回収されたため上述の違いが現れたと考えられる。つまり、約2μm以下に細かく砕かれたシラス風化表面層部分及び風化の進んだ極微粒子がバッグフィルターの方にある程度選択的に回収され、粒子の中核部分の多くが容器の方に回収されたため化学組成に違いが現れたと考えられる。

次に、ボールミル粉碎について、図2に、ボールミル粉碎におけるストークス直径と粉碎時間の逆数について回帰分析を行った結果を示す。この

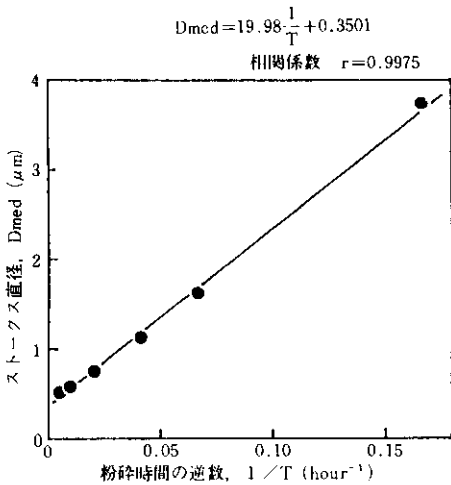


図2 ストークス直径と粉碎時間の逆数

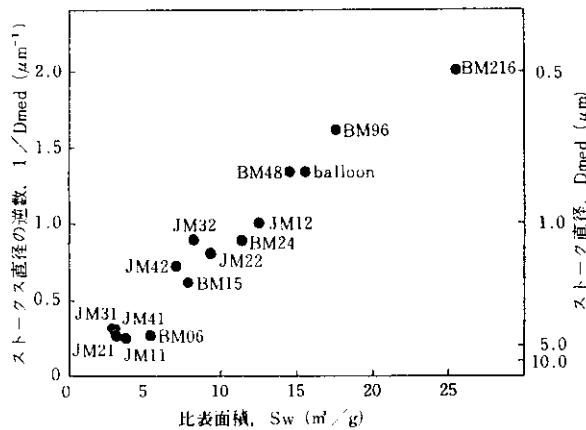


図3 ストークス直径の逆数と比表面積

表2 吉田シラス, 微粉碎シラス, バルーン粉碎物及び釜戸長石の化学組成, 粒径, 比表面積, 粒子密度

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig. loss	ストークス 直径 $\mu$ m	比表面積 BET法 m <sup>2</sup> /g	密度 ピクノメ ータ法 g/cm <sup>3</sup>	
吉田シラス	YS00	72.5	13.2	1.84	0.34	1.69	0.39	2.77	3.29	3.99	18.0	4.2	2.1184	
	JM11	71.8	12.9	1.79	0.33	1.68	0.39	3.65	3.29	4.11	4.0	3.8	2.3839	
	J E T ミ ル	容 器 JM21	72.7	13.0	1.75	0.33	1.69	0.35	2.86	3.30	4.09	3.7	3.1	2.3718
		JM31	72.7	13.0	1.76	0.33	1.69	0.38	2.89	3.31	4.02	3.2	2.8	2.3503
		JM41	72.4	12.9	1.73	0.33	1.68	0.38	3.27	3.28	4.07	3.2	2.9	2.3539
		バイ ツル グタ フリ	JM12	70.7	13.9	2.56	0.38	1.69	0.47	2.42	3.20	4.70	1.0	12.5
	JM22	70.9	13.6	2.29	0.35	1.71	0.42	2.55	3.17	5.04	1.2	9.4	2.3862	
	JM32	70.9	13.4	2.20	0.35	1.72	0.43	2.70	3.21	5.03	1.1	8.2	2.4158	
	JM42	71.4	13.4	2.09	0.34	1.73	0.40	2.67	3.20	4.82	1.4	7.0	2.4340	
	ボ ー ル ミ ル	BM06	72.3	13.4	1.85	0.33	1.66	0.40	2.73	3.26	4.13	3.7	5.4	2.3770
BM15		72.0	13.3	1.85	0.34	1.65	0.40	2.66	3.27	4.48	1.6	7.9	2.3746	
BM24		71.3	13.7	1.81	0.34	1.66	0.40	2.71	3.24	4.91	1.1	11.4	2.4051	
BM48		69.7	15.3	1.79	0.33	1.64	0.42	2.68	3.18	4.98	0.7	14.5	2.4312	
BM96		67.7	17.9	1.67	0.31	1.59	0.36	2.59	3.04	4.82	0.6	17.6	2.4340	
BM216		60.9	25.0	1.52	0.29	1.47	0.41	2.33	2.76	5.22	0.5	25.6	2.5261	
balloon		64.2	22.2	1.49	0.29	1.58	0.41	2.81	2.85	4.17	0.7	15.5	2.5012	
feldspar	76.7	13.4	0.01	0.05	0.48	0.05	3.57	5.39	0.32	6.5	2.7	2.6312		

ように、粒子直径と粉碎時間の逆数には高い相関性があり、この条件では、無限時間粉碎しても、 $0.35\mu\text{m}$ が限界であることが推定された。

それら2種の粉碎方法により調整された微粉碎シラスについて、図3に、ストークス直径の逆数と比表面積との関係を示す。一般に同一密度の粉体において、その粉体粒子が均一な粒径を持つ球状体とした場合、比表面積は、粒子直径の逆数に比例する<sup>3)</sup>。図3より、これら微粉碎シラスにおいては、アンドレアゼンピペット法によるストークス直径（平均粒子直径）とBET法による比表面積は、ほぼ比例関係が成り立つことから、これら微粉碎シラスの比表面積のバラツキは、粒子のクラック、コンタミネーション（アルミナetc.）などに影響されたものでなく、粒子直径に起因したものと考えられる。

### 3.2 水熱処理物の物性評価

表3に、供試料とその水熱処理物の化学組成を示す。表において、水熱処理による変化を見ると、Ig. lossの大幅な増大が認められるが、これは、加水やカオリン鉱物の生成に伴う構造水の増大に反映されたものと考えられる。その他、Na, Kのアルカリ金属の顕著な減少とMg, Caのアルカリ土類金属及びFeの僅かな減少が認められたが、Ti, Siについては、ほとんど変化が無かった。これは、高温酸性条件下での各族金属の溶出し易さによると考えられる。

Alについては僅かに増大しており、AlCl<sub>3</sub>添加によるカオリン鉱物の生成を示唆している。

次に、結晶構造上の変化について、図4に供試料、図5に水熱処理物のX線回折図を示す。試料としては、吉田二次シラスYS00、ジェットミル

表3 供試料及び水熱処理物の化学組成 (wt%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig. loss
YS00	72.5	13.2	1.84	0.34	1.69	0.39	2.77	3.29	3.99
JM11	71.8	12.9	1.79	0.33	1.68	0.39	3.65	3.29	4.11
JM21	72.7	13.0	1.75	0.33	1.69	0.35	2.86	3.30	4.09
供 JM12	70.7	13.9	2.56	0.38	1.69	0.47	2.42	3.20	4.70
JM22	70.9	13.6	2.29	0.35	1.71	0.42	2.55	3.17	5.04
BM06	72.2	13.4	1.85	0.33	1.66	0.40	2.73	3.26	4.13
試 BM15	72.0	13.3	1.85	0.34	1.65	0.40	2.66	3.27	4.48
BM24	71.3	13.7	1.81	0.34	1.66	0.40	2.71	3.24	4.91
BM48	69.7	15.3	1.79	0.33	1.64	0.42	2.68	3.18	4.98
料 BM96	67.7	17.9	1.67	0.31	1.59	0.36	2.59	3.04	4.82
BM216	60.9	25.0	1.52	0.29	1.47	0.41	2.33	2.76	5.22
balloon	64.2	22.2	1.49	0.29	1.58	0.41	2.81	2.85	4.17
feldspar	76.7	13.5	0.01	0.05	0.48	0.05	3.57	5.39	0.32
HT-YS00	71.5	14.7	1.62	0.34	1.38	0.31	0.00	1.43	8.74
HT-JM11	71.8	15.1	1.48	0.34	1.32	0.30	0.00	0.40	9.32
HT-JM21	71.9	14.9	1.50	0.33	1.33	0.29	0.00	0.39	9.32
水 HT-JM12	70.7	16.4	1.41	0.38	1.00	0.25	0.00	0.13	9.67
熱 HT-JM22	71.0	16.3	1.30	0.37	1.03	0.27	0.00	0.12	9.63
HT-BM06	71.6	15.3	1.57	0.34	1.29	0.30	0.00	0.39	9.15
処 HT-BM15	71.4	15.7	1.40	0.34	1.16	0.29	0.00	0.19	9.49
理 HT-BM24	70.8	16.3	1.29	0.34	1.01	0.27	0.00	0.15	9.82
物 HT-BM48	69.6	18.1	1.22	0.34	0.87	0.25	0.00	0.11	9.57
HT-BM96	68.1	20.5	1.02	0.33	0.73	0.22	0.00	0.08	9.10
HT-BM216	61.7	27.7	0.85	0.31	0.47	0.18	0.00	0.06	8.78
HT-balloon	64.1	24.4	0.87	0.31	0.82	0.25	0.00	0.25	8.95
HT-feldspar	76.5	15.0	0.00	0.05	0.20	0.03	1.05	3.70	3.44

容器採取分JM21, 同バッグフィルター分JM22, ボールミル48時間粉碎物BM48, シラスパルーンのボールミル粉碎物balloonを例として掲げた。

図4の供試料には, 非晶質のシラス特有のガラス質ハローが見られ, 図5の水熱処理物には, YS00, balloonを除いて, カオリン鉱物特有の12°, 25°, 62°付近のピークが認められた。

また, 図4のballoonにはアルミナボールからのコンタミであるアルミナのピークが認められた

ので, このアルミナの影響を見るため, ボールミル粉碎物について, 水熱処理前後のX線回折図で比較した。図6に供試料, 図7に水熱処理物を示した。この図よりアルミナのピーク強度, 積分強度とも水熱処理前後でほとんど差が認められず, アルミナは, カオリン鉱物生成に直接関係しないと判断した。

図8には, 反応性が高いと予想した釜戸長石の水熱処理前後のX線回折図を示した。この図から

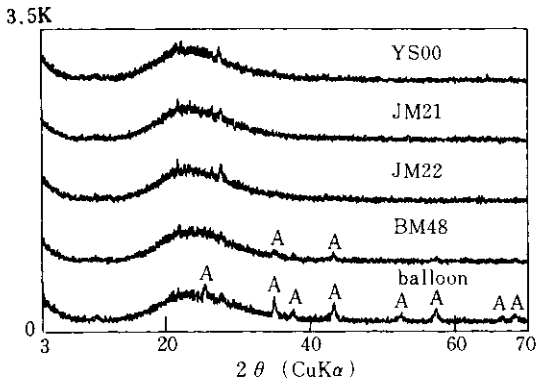


図4 供試料のX線回折図  
A: アルミナ

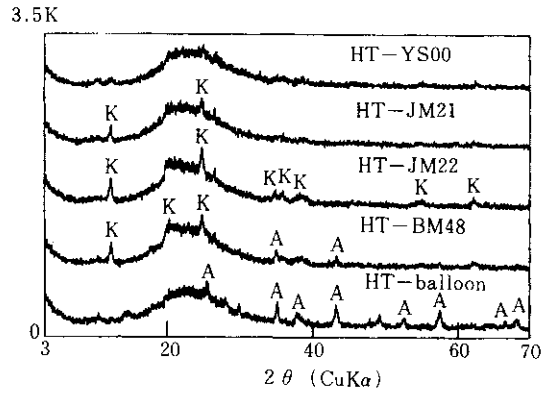


図5 水熱処理物のX線回折図  
A: アルミナ K: カオリナイト

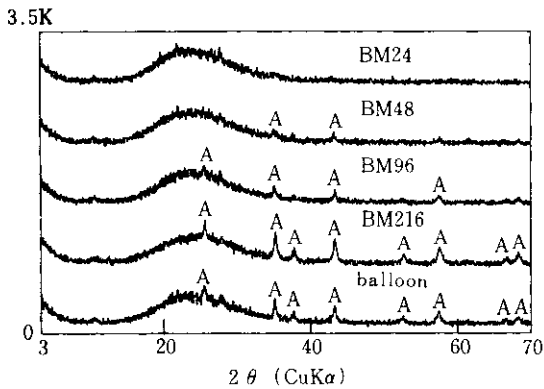


図6 供試料 (ボールミル粉砕物) のX線回折図  
A: アルミナ

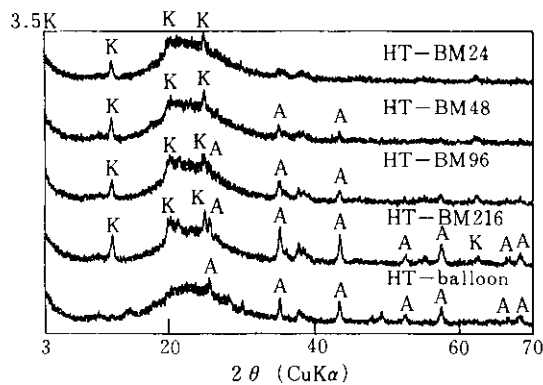


図7 水熱処理物 (ボールミル粉砕物使用) のX線回折図  
A: アルミナ K: カオリナイト

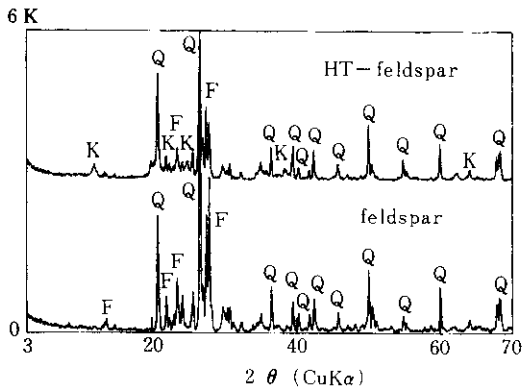


図8 釜戸長石及びその水熱処理物のX線回折図  
Q: 石英 F: 長石 K: カオリナイト

長石の分解を意味する 28° 付近の長石ピークの減少と、カオリン鉱物の生成による 12° 付近のピークの発現が認められた。

次に、熱重量分析における、水熱処理前後のDTG曲線を図9、10に示す。ここでは、ジェットミル粉砕バッグフィルター分JM22、ボールミル粉砕物BM24、BM48、シラスバルーン粉砕物balloonを例に掲げた。図10の水熱処理物には供試料と異なり、560℃付近に層状鉱物特有の構造水の脱水に伴う大きなピークが認められた。

以上の化学分析、X線回折、熱重量分析より、微粉砕シラスからカオリン鉱物が生成することを

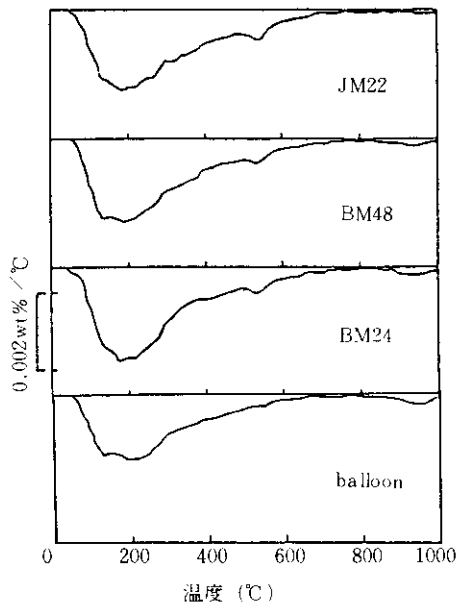


図9 供試料のDTG曲線

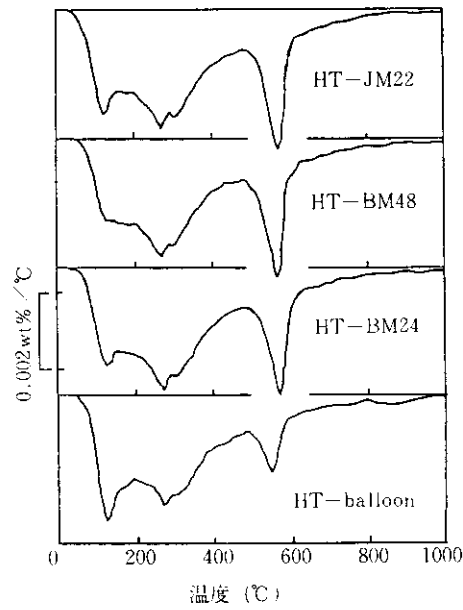


図10 水熱処理物のDTG曲線

確認したが、その生成量の比較を、X線回折における積分強度と熱重量分析における400~1,000°Cの重量損失差で行った。

まず、X線回折では水熱処理物の12°付近のピーク角度 $\pm 1.3^\circ$ における積分強度（供試料の同角度の積分強度を差し引いている）と比表面積との関係、図12に同積分強度とストークス直径の逆数との関係を示した。図11では、釜戸長石、バルーン粉砕物を除いてほぼ比表面積が増大するほど生成量も増大する傾向が認められた。図12も同様に釜戸長石、バルーン粉砕物を除いて、粒子が細くなるほど生成量が増大する傾向が認められた。

次に、熱重量分析における560°C付近の構造水の脱水を含む400~1,000°Cの重量損失差（供試料の同温度範囲の重量損失量を差し引いている）と比表面積の関係を図13に、図14に同重量損失差とストークス直径の逆数との関係を示した。図13では、釜戸長石、バルーン粉砕物を除いて、カオリ

ン鉱物の生成量が比表面積にほぼ比例する傾向が認められた。また図14でも、粒子が細くなるほど生成量が増大し、直径の逆数にほぼ比例する傾向が認められた。

以上のX線回折、熱重量分析の結果は、ほぼ同様な傾向を示し、微粉砕シラスからのカオリン鉱物の生成量は、比表面積が大きくなるほど増大し、両者には大まかな比例関係が成り立つことがわかった。しかし、バルーンの粉砕物については、その水熱処理物の熱重量分析において、560°C付近の脱水ピークが認められたが、X線回折では、カオリン鉱物特有のピーク及び12°付近の積分強度がほとんど認められなかった。これは、カオリン鉱物への変質（結晶化）が不十分であることが原因と思われる。

その微粉砕シラスにおけるカオリン鉱物生成量が比表面積に比例することは、言い換えれば微粉砕シラスの単位表面積当りの反応性に大きな違い

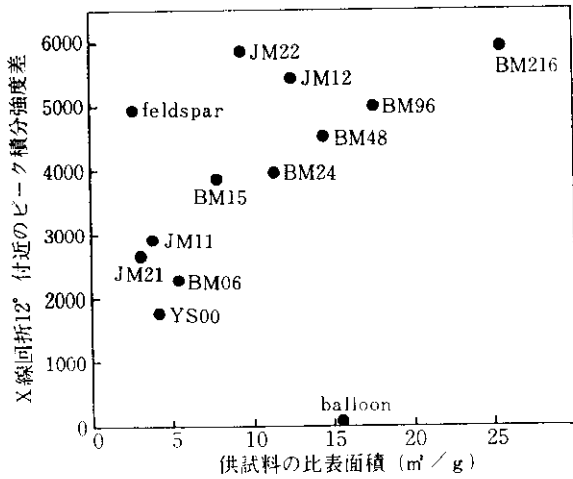


図11 積分強度差 (水熱処理物-供試料) と比表面積 (供試料) の関係

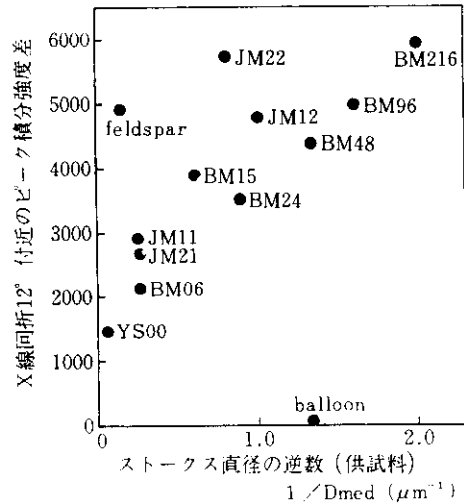


図12 積分強度差 (水熱処理物-供試料) とストークス直径の逆数 (供試料) との関係

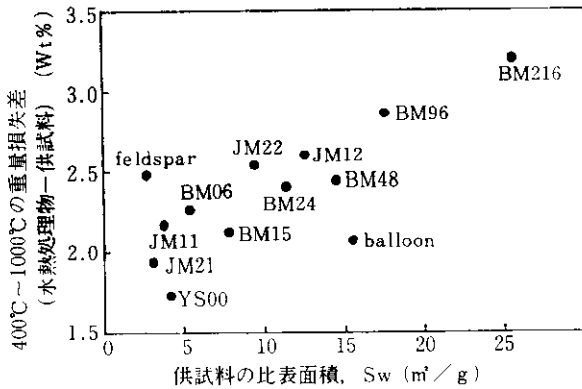


図13 400°C~1000°Cの重量損失差 (水熱処理物-供試料) と比表面積 (供試料) との関係

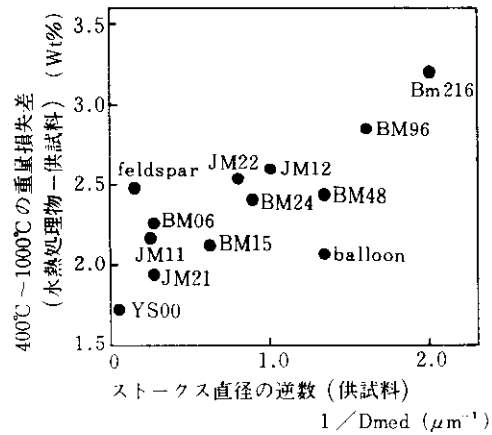


図14 400°C~1000°Cの重量損失差 (水熱処理物-供試料) とストークス直径の逆数 (供試料) との関係

が無いことを示していると考えられる。その単位表面積当りの反応性 (図11~14では傾きに相当する) で言えば、釜戸長石はシラスよりも反応性が高く、バルーン粉砕物は反応性が低いと考えられる。

また、水熱処理前後における形態変化について、図15, 16に供試料 BM15, JM22, 図17, 18にその水熱処理物の SEM 写真を示した。それによると水

熱処理前後では、粒子形状にそれほど違いは認められず、以上述べてきたカオリン鉱物の生成は粒子表面に限られると推定された。

#### 4. おわりに

シラスのジェットミル、ボールミル粉砕物の物性評価及び水熱処理によるカオリン鉱物への変質試験の結果を以下に述べる。

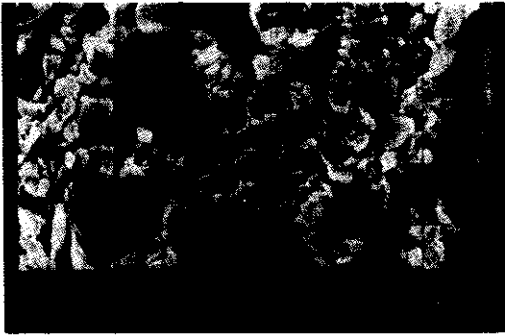


図15 BM15のSEM写真

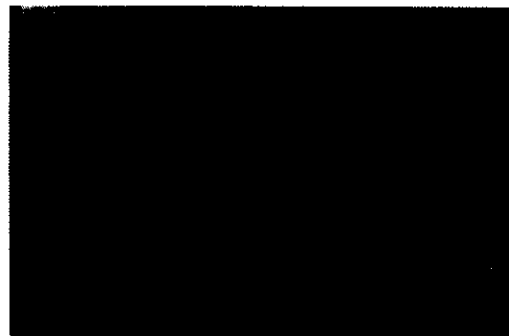


図16 HT-BM15のSEM写真

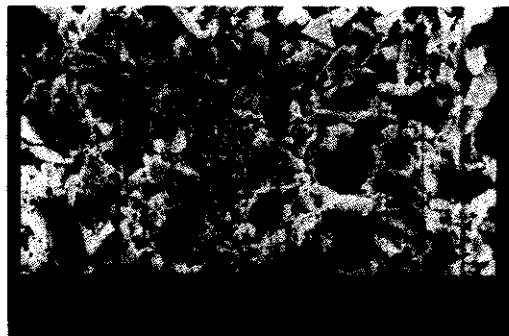


図17 JM22のSEM写真

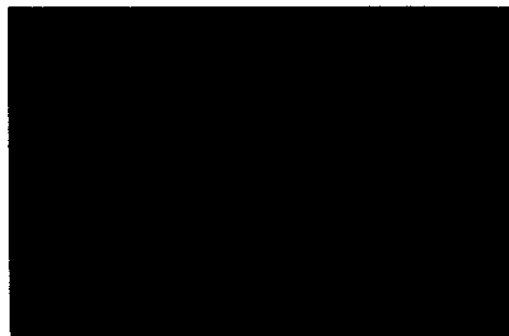


図18 HT-JM22のSEM写真

- (1) 本実験におけるシラスのボールミル粉碎では、粒子直径と粉碎時間の逆数は比例関係にあり、無限時間粉碎しても $0.35\mu\text{m}$ が限界であると推定された。
- (2) 水熱処理により、微粉碎シラスからカオリン鉱物が生成する。しかし、釜戸長石の方が反応性が高く、シラスバルーン粉碎物は反応性が低いことがわかった。
- (3) 微粉碎シラスは、粒径が細くなるほど反応性が高くなり、水熱処理によるカオリン鉱物の

生成量は、供試料の比表面積及び粒子直径の逆数にほぼ比例することがわかった。

人工粘土の合成に関しては、九工試の木村らがシラスの水熱処理による粘土化を試みている。今回は、これまで調整した微粉碎シラスについて粘土化の可能性を探った。その結果、微粉碎化とカオリン鉱物の合成、反応性との関係について知見を得ることが出来た。今後は、微粉碎シラスの製造に関する研究と共に、この水熱処理による粘土化も含めて、多くの利用開発を進



めていく。

なお、本研究を行うにあたり、九州工業技術試験所の木村邦夫主任研究官、立山 博主任研究官には、懇切な御指導を頂き、深く感謝の意を表します。

### 参 考 文 献

- 1) 木村邦夫, 立山 博: 日本セラミックス協会  
学術論文誌, **97**, 4, 439—46(1989)
- 2) 木村ほか: 粉体工学研究会誌, **12**, 513—18  
(1975)
- 3) 最新 粉粒体プロセス技術集成編集委員会:  
最新 粉粒体プロセス技術集成, 基礎技術編,  
(株)産業技術センター(1976) p.302