

福島白土を原料とする超微粒シラスバルーン

(株)カルシード 岡田 博 美
九州工業技術試験所 木村 邦 夫

1. はじめに

超微粒シラスバルーンを製造するためには、粉碎工程を経た微粒の粒子を用いる必要がある。しかし、 $10\mu\text{m}$ 以下に粉碎した粒子は、加熱による水分の粒子外への拡散速度が大きく、また、粒子外への拡散を抑えていた風化表面層のほとんどが破壊されており、これらの粒子からシラスバルーンを製造することは困難である。そこで微粒シラスバルーンの製造方法として、既に明らかにされている水熱処理技術を応用し、より工業化を身近にすることを試みた。

今回用いた試料は、丸中白土株からクレンザー原料として出荷されているシルトF（最も微粒の製品）で、水ひにより $5\sim 10\mu\text{m}$ を採取し出発原料とした。

2. 水熱処理

水熱処理は、70mlテフロン容器及びステンレスジャケットからなる密閉容器を用いた。実験条件を表1に示す。圧力は、規定温度における水蒸気圧（ 150°C で約5気圧、 200°C で約15気圧）とした。

表1 水熱処理条件

塩酸溶液の濃度 (wt%)	2
溶液容量／試料重量(ml/g)	5 (50/10)
温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	150, 200
保持時間 (H)	72, 120

水熱処理前後の試料の化学分析値を表2に示す。また、水ひにより得られた $5\mu\text{m}$ 以下、 $5\sim 10\mu\text{m}$ 、水熱処理前後の試料の熱天秤の測定を行った。

表2の化学分析値は水熱処理したものが、出発原料に比べ、 Na_2O と K_2O の含有割合が非常に少なく、 Fe_2O_3 、 CaO は若干少ない。これらのことは、水熱処理により、 Na^+ 、 K^+ 等の溶脱しやすいイオンの粒子表面からの溶出は内部まで進行し、 Ca^{++} 、 Fe^{++} 等のイオンの溶出は表面層だけで内部まで進行していないことを示している。

表2 出発原料の化学組成

	水 熱 処 理 前	水 熱 処 理 後
SiO_2	74.8	79.0
TiO_2	0.1	0.1
Al_2O_3	10.7	10.4
Fe_2O_3	1.6	1.5
MgO	0.2	0.2
CaO	0.9	1.0
Na_2O	3.2	0.6
K_2O	3.0	0.2
Lg. loss	5.7	7.9
Total	100.3	100.9

熱天秤の測定結果(昇温速度： $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)を図1に示す。 $5\mu\text{m}$ 以下の試料に風化による粘土化の傾向として現れる $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ の小さなピークが認められた。出発原料、水熱処理原料ではほとんど認められない。また、水熱処理することにより、 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ に現れるブロードなピークが大きくなり、それにほぼ比例して総加熱減量も増加している。これは、 Na^+ 、 K^+ 等の溶脱しやすいイオンの溶出に伴う、 H^+ イオンとの交換反応によるOH基の増加と推察される。水熱処理における水熱処理温度と、熱重量測定で得られた発泡に有効に作用すると考えられる 600°C 以上の加熱減量値を比較すると、水熱処理温度が高いほど加熱減量値が多くなる傾向がある。

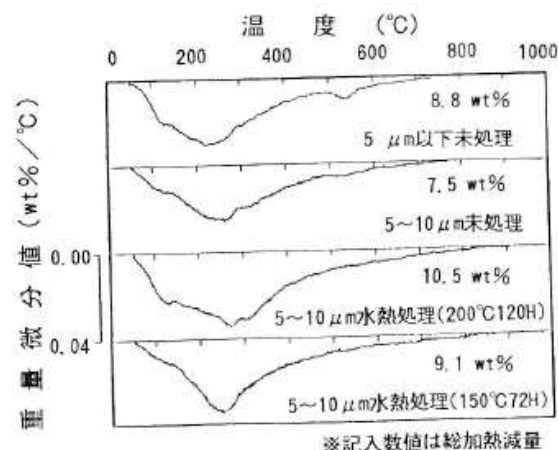
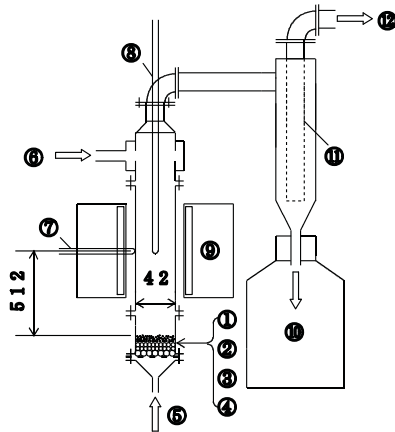


図1 試料のDTG曲線

3. 加熱発泡

加熱発泡には、図2に示す装置を用いた。底部に試料を入れて、押し込みエアーにて試料を上昇させた。試料は炉の上部側で捕集した。加熱発泡の条件は、電気炉制御温度を1000, 1020, 1040, 1060, 1080及び1100℃、下部供給空気量を8及び10L/min、試料量を5g/バッチとした。



①試料(5g/バッチ), ②珪砂(149~210 μm , 15 g), ③ガラスビーズ(1.68~2.38mm, 4 g), ④多孔板, ⑤空気(8L/min), ⑥二次空気, ⑦制御用熱電対, ⑧熱電対, ⑨電気炉, ⑩発泡試料, ⑪フィルター, ⑫ポンプ

図2 加熱発泡装置概略図

熱処理試料は、水中で超音波分散させ、遠心分離器で浮揚物と沈降物とを分離した。分離物は、ろ過・洗浄・乾燥(50℃一昼夜)した後、秤量した。また、比重1.4に調整した重液でも、同様の操作を行い浮揚物を回収した。浮揚物をシラスバルーンとみなし、収率を求めた。

加熱発泡温度とた微粒シラスバルーンの回収率の関係を図3に示す。回収率は1100℃の時に最大となり、その値は、未処理(1000℃加熱発泡)の約29倍の41wt%である。また、水熱処理条件を緩和させても、加熱発泡温度を1100℃に高めれば、従来の条件で処理したものと同等の結果が得られる。

Na^+ , K^+ 等のイオン交換した表面層の H^+ イオンは、加熱初期に H_2O ガスとして粒子外へ拡散し、結果として表面層の軟化温度が内部より高くなる。この軟化温度の高い表面層により、ガラスの軟化と同時にガラス粒子の中心付近から発生する H_2O ガスが粒子外へ発散し、発泡することが可能とな

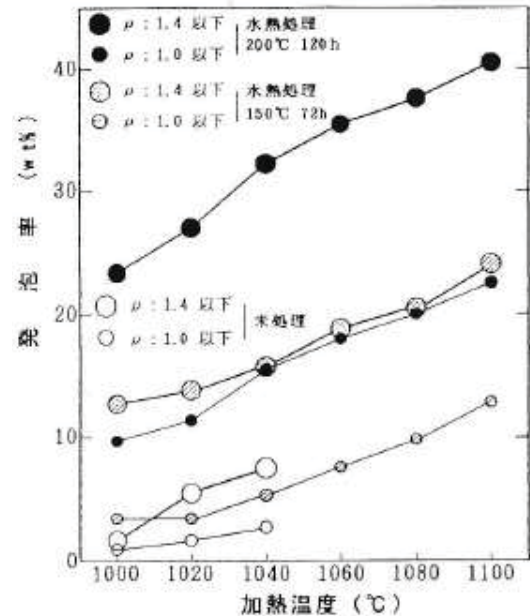


図3 加熱温度と発泡率との関係

っている。試料が微粒子になると加熱による水分の粒子外への拡散速度が大きくなる。つまり、設定温度を高めることにより炉内温度分布幅が広がるので、発泡開始温度域到達時間が短縮され、それが回収率を高めることに寄与すると推察される。

水熱処理をしない試料では1020℃以上で加熱発泡中に多量の試料が炉壁に融着し、連続運転の場合に閉塞が予測される。塩酸で水熱処理した試料は、ほとんど融着なしで加熱発泡処理を行うことができる。

4. まとめ

1) 2wt%塩酸溶液を試料1gあたり10ml添加し、200℃(15kgf/cm²)で120H処理した試料を1100℃で加熱発泡することにより、水熱処理を施さない(1000℃加熱発泡)試料の約29倍量の微粒シラスバルーンが得られた。

2) 水熱処理条件を150℃72Hに緩和させても、加熱発泡温度を1100℃に高めれば、従来の条件(水熱処理200℃120H, 加熱発泡温度1000℃)と同等の結果が得られた。

文 献

- 1) 木村邦夫, 陣内和彦, 立山博, セラミックス論文誌, 99[12] 1240-1244(1991)
- 2) 深川文夫, 木村邦夫, V S I 研究会ニュース, 7[2](1992/4)