

ノート

活性化した粘土鉱物の鑑別

- カオリナイトの活性化試験 -

武藤五生

1. 緒言

本誌 10 号において「モンモリロナイト活性化試験」について述べた。今回は、カオリナイトについて前回の報告と同じ実験方法を用いて、活性化試験を行なった。

粘土鉱物の活性化を行なう目的は言うまでもなく、天然粘土の小さな表面積を化学的処理をすることによって大きな表面積にし、吸着剤、ろ過剤、固体触媒等に使用するのである。その為には化学的処理をしても表面積のあまり増加しない粘土であれば、特殊な目的による用途の場合を除いて活性化処理を行なうとは考えられない。

今回報告するカオリナイトは特殊な目的の為活性化が行なわれる粘土の一つである。

実験に供した天然粘土は、いずれも、 100μ のふるいを通して 105 ± 5 で 2 時間乾燥したものであり、ASTM Card No.6 - 0221, 12 - 447, 及び 14 - 164, Kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ の X 線回折図を示し、米国、韓国及び日本産のものについて検討した。

活性化判定のために行なった実験方法を次に示す。

1. BET 法による比表面積値の測定
2. 芳香族、アルコール、及びアルコール比吸着指数の測定
3. 比重、かさ比重の測定
4. 発光分光分析による定性分析
5. X 線回折試験による測定
6. 光学顕微鏡による観察
7. 電子顕微鏡による観察
8. その他

上記実験方法の説明、解説等は、本誌 10 号と重複するので省略する。尚、測定結果はいずれも 3 回の平均値である。

2. 活性化最適酸処理濃度の測定

2・1 測定方法

比表面積測定法による。その他芳香族吸着指数、比重等の測定方法及び結果については各項において示す。

2・2 測定結果

アルカリ処理、酸処理及びアルカリ - 酸処理の濃度変化による測定結果を Fig.1, Fig.2 に示す。

この結果で明らかな様にアルカリ処理、アルカリ - 酸処理による活性化よりも酸処理による方法が良い結果を与えている。米国、韓国及び日本産のものについても皆同じ結果を示し、硫酸濃度 40%(v/v) に於て最大の比表面積値が得られる。酸濃度が 50% を越えると急激に比表面積値が減少する。

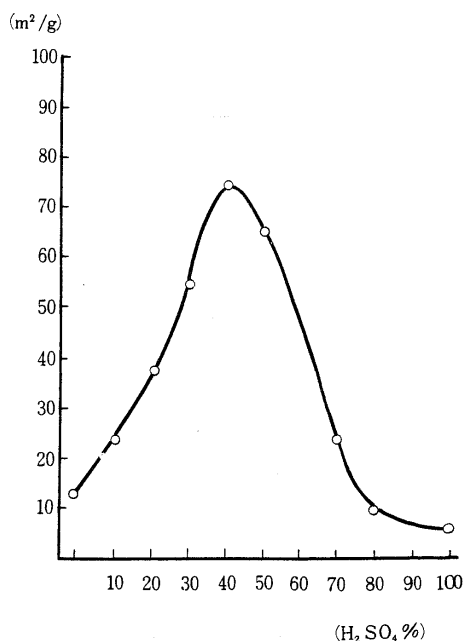


Fig. 1 Relationship between the specific surface area and various H_2SO_4 concentrations (Sample: America)

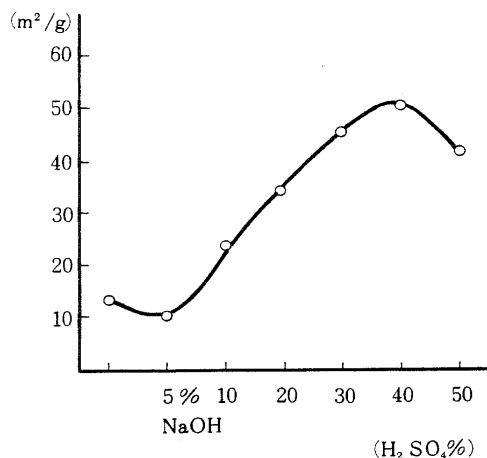


Fig.2 Relationship between the specific surface area and various H₂SO₄ concentrations, after 5% NaOH treatment (Sample: America)

加熱処理後の酸処理、酸処理後の加熱処理について、いろいろの条件で測定したが良好な結果が得られなかった。又、処理時間についても検討したが、沸点2時間処理でピークに達することを確認した。

これらの結果より筆者はいずれも沸点2時間、40%硫酸(4ノ)処理により活性化を行なった。

1. 実験と結果

3・1 定性

3・1・1 pH

10% (容量) 水溶液において大部分の天然カオリナイトは中性を示す。これに対し活性化処理をしたカオリナイトは一般に微酸性を示す。しかし、処理後の水洗方法によって大きく左右され、中性を示す場合もかなりある。

3・1・2 陰イオン

10% (容量) 水溶液に於いて、酸処理したカオリナイトには硫酸根が認められる。微量であるため、確認がむづかしい場合が多い。

3・1・3 発光分光分析

島津製作所、平面回折格子分光写真機、GE340型により次の条件で測定した。

DCA 10A, 30秒, スリット巾 13/1,000 mm.

Table 1 Relationship between the metals detected by emission spectrophotography and various H₂SO₄ concentrations (Sample : America)

	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Ti
Non-activated	+++++	+	tr	tr	tr	tr
10%	+++++	+	tr	tr	tr	tr
20%	+++++	+	tr	tr	tr	tr
30%	+++++	+	tr	-	-	tr
40%	+++++	+	-	-	-	tr
50%	+++++	+	-	-	-	-
60%	+++++	tr	-	-	-	-
Conc.	+++++	-	-	-	-	-
10% NaOH	+++++	+	tr	tr	tr	tr

測定結果を Table 1 に示す。この様に天然粘土の不純物と考えられる Fe, Mg, Ca 等が酸処理によって溶出されると同時に、硫酸の濃度が増加するとカオリナイトの主成分である Al も溶出されて来る。50%以上の酸処理によると、Al の溶出は急激に増加する。

3・2 BET法による比表面積の測定

3・2・1 測定方法

柴田化学器械工業 P - 600 型により次の条件で測定した。真空度 9×10^{-4} mm/Hg 以上。吸着ガス、チッ素。冷却剤、液体チッ素。冷却温度、-195.8。

3・2・2 測定結果

Table 2 に結果を示す。試料 A.B.C は米国, D 韓国, E は日本で産出したカオリナイトである。以下、試料 A ~ E の記号は同じ粘土を示す。

Table 2 Relationship between the specific surface area and 40% H₂SO₄ concentration
A ~ C: America. D: Korea. E: Japan.

	A	B	C	D	E
Non-activated	11.6	8.9	7.5	20.7	21.6
Activated	74.0	76.3	81.7	80.1	96.5

この様に、原土の比表面積値に対して活性化処理をした粘土は、70~90m²/g の比表面積値を示す。

3・3 芳香族，アルコール，アルコール比吸着指数の測定

3・3・1 芳香族吸着指数の測定方法

トルエン 30% (容量)，イソオクタン 70%(容量)の混合液 2ml に吸着剤 1.00g を加えてふりませたのち，静置し上澄液を得る。原液の屈折率 (n_D^{20}) と吸着液の屈折率 ($n_D'^{20}$) を求め次式により吸着指数を求めた。

$$\text{吸着指数} = (n_D^{20} - n_D'^{20}) \times 10^4$$

3・3・2 アルコール吸着指数の測定方法

エチルアルコール 20% (容量)，ベンゼン 80% (容量) の混合液 2ml に吸着剤 1.00g を加えてふりませたのち，静置し上澄液を得る。原液の屈折率 (n_D^{20}) と吸着液の屈折率 ($n_D'^{20}$) を求め次式により吸着指数を求めた。

$$\text{吸着指数} = (n_D^{20} - n_D'^{20}) \times 10^4$$

3・3・3 アルコール比吸着指数の求め方

芳香族，アルコール吸着指数の測定結果より次式により吸着指数を求めた。

$$\text{アルコール比吸着指数} = \frac{\text{アルコール吸着指数}}{\text{芳香族吸着指数}} \times 20$$

3.3.4 測定結果

酸処理の濃度変化による測定結果を Fig.3 に，又 40%硫酸処理の測定結果を Table 3 に示す。

Table 3 Relationship between the adsorption index and 40% H₂SO₄ concentration

A ~ C : America. D: Korea. E: Japan.

		A	B	C	D	E
Aromatic	Non-activated	7 [*]	7	6	10	10
	Activated	38	39	41	40	44
Alcohol	Non-activated	26	17	21	20	25
	Activated	7	7	5	4	5
Alcohol-ratio	Non-activated	74.3	48.6	70.0	40.0	50.0
	Activated	3.7	3.6	2.4	2.0	5.7

この様に，どのカオリナイトも同じ様な変化を示し，酸濃度 40% に於いて，大きく変化する。

3・4 比重，かさ比重の測定

3・4・1 比重の測定方法

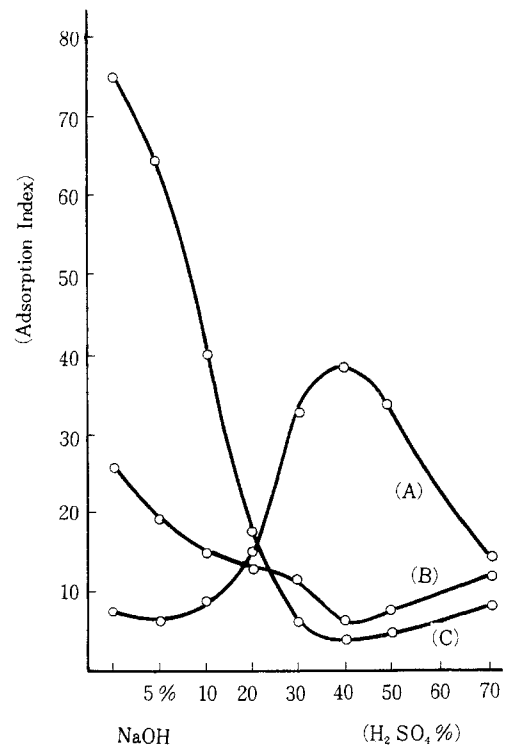


Fig.3 Relationship between the adsorption index and 5% NaOH or various H₂SO₄ concentrations (Sample: America)
(A) Aromatic adsorption index
(B) Alcohol adsorption index
(C) Alcohol- ratio adsorption index

東芝ベックマン，空気比較式比重計 930 型により，ヘリウムガス置換法で測定した。

3・4・2 かさ比重の測定方法

50ml 又は 100ml のメスシリンダーに粉末用漏斗より，試料を静かに一定速度で落下させ定容になったらその重量を測定する。

3・4・3 測定結果

酸処理の濃度変化による比重の測定結果を Fig.4. かさ比重の測定結果を Fig.5 に，又 40%硫酸処理による比重の測定結果を Table 4 かさ比重の測定結果を Table 5 に示す。

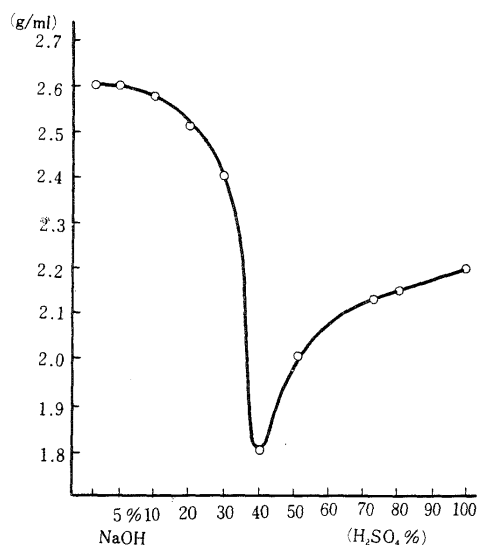


Fig.4 Relationship between the specific gravity and various H₂SO₄ % concentrations (Sample: America)

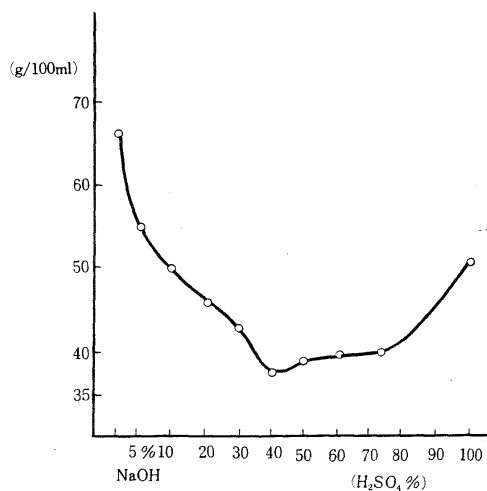


Fig.5 Relationship between the bulk specific gravity and various H₂SO₄ % concentrations (Sample: America)

Table 4 Relationship between the specific gravity and 40% H₂SO₄ concentration

A ~ C : America. D: Korea. E: Japan

	A	B	C	D	E
Non-activated	2.60	2.80	2.80	2.90	2.80
Activated	1.80	1.90	2.02	1.90	1.80

Table 5 Relationship between the bulk specific gravity and 40% H₂SO₄ concentration

A ~ C : America. D: Korea. E: Japan.

	A	B	C	D	E
Non-activated	65.8	63.0	69.0	76.0	77.5
Activated	37.5	40.0	39.0	40.0	38.0

この様にどのカオリナイトも同じ様な変化を示している。

3・5 X線回折試験による測定

3・5・1 測定方法

理学電機, X線回折装置 D-2 型を用い, 次の条件で測定した。Cu - K α , 35KV, 20mA。

3・5・2 測定結果

酸処理の濃度変化による回折図を Fig. 6 に示す。酸濃度 10% まではほとんど原土と同じ波高を示すが, 15% から 20% にかけて徐々に低くなっていく。25%, 30% では約 $\frac{1}{2}$ になり, 40% で約 $\frac{1}{4}$ の波高になる。50% 以上になるとほとんど無定形になる。

X線回折図の上では 40% 硫酸処理までが, カオリナイトと認められる。

3・6 光学顕微鏡による観察

倍率, 条件をいろいろ変えて観察したが, 形, 表面状態の変化を観察することは非常に難しく, 天然粘土, 活性化処理をした粘土の区別をつけることができない。

3・7 電子顕微鏡による観察

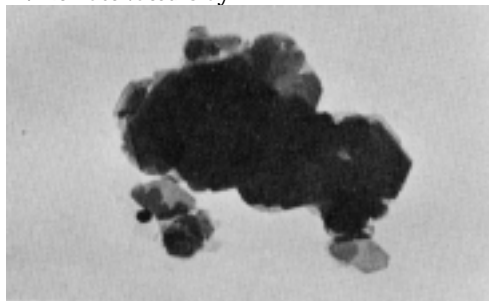
3・7・1 観察方法

日本電子, 電子顕微鏡 JEM - T7 型, 10,000 倍で観察した。

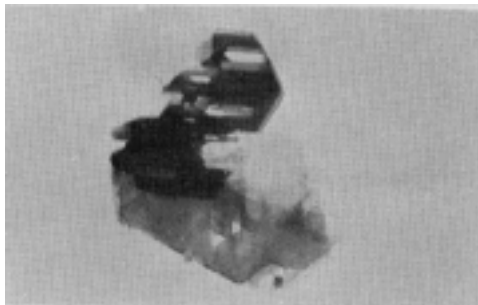
Photo.1 by electron microscope $\times 10,000$

Sample A; America

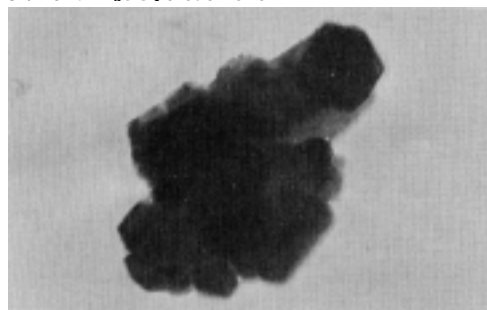
1 . Non-activated Clay



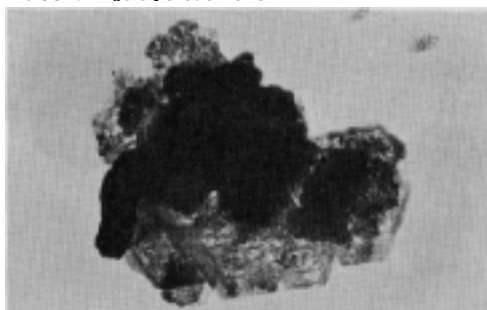
2 . 5% NaOH treatment



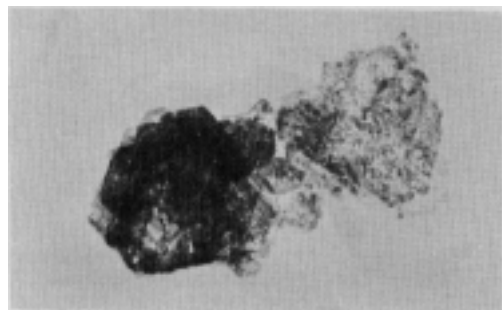
3 . 15% H_2SO_4 treatment



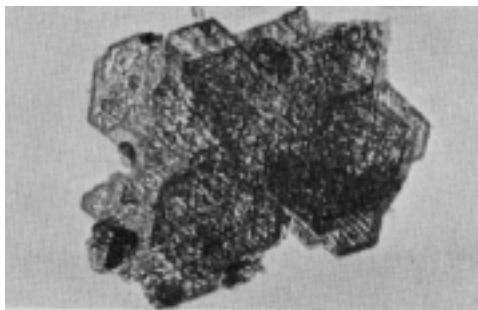
4 . 30% H_2SO_4 treatment



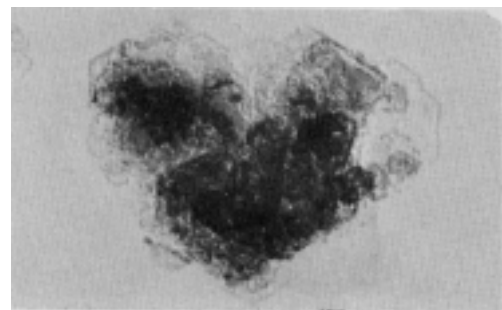
5 . 40% H_2SO_4 treatment



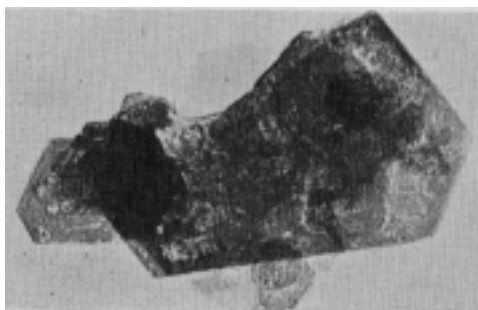
6 . 50% H_2SO_4 treatment

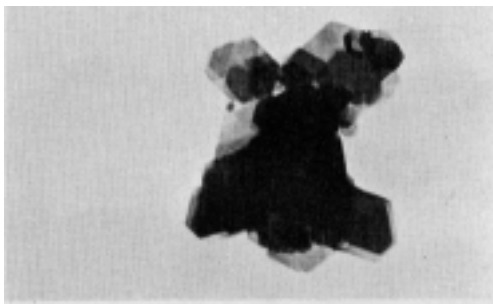
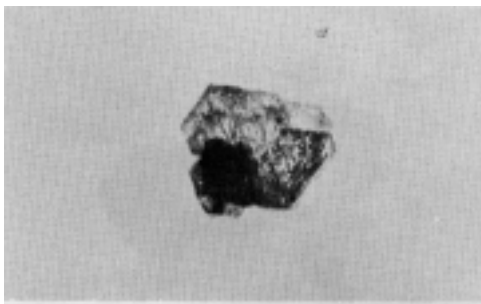
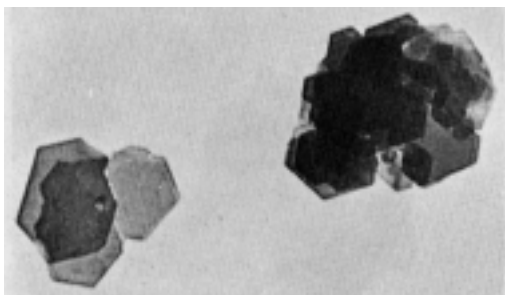
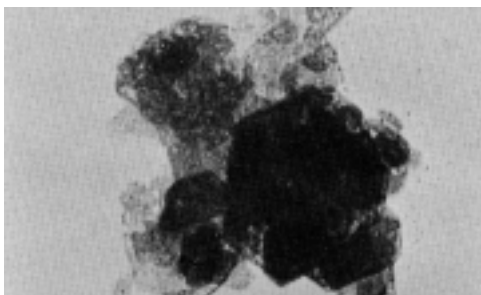
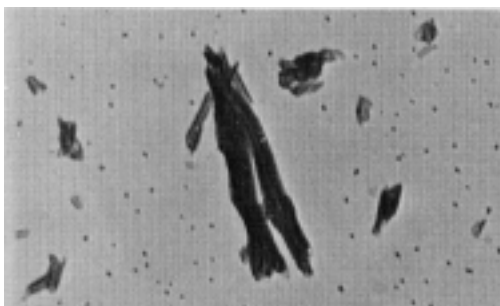
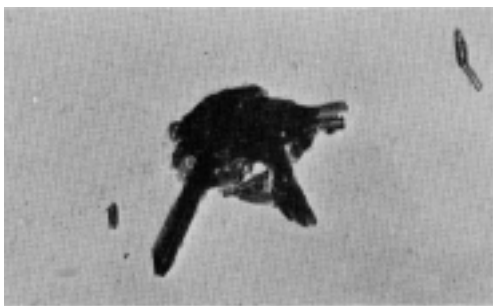
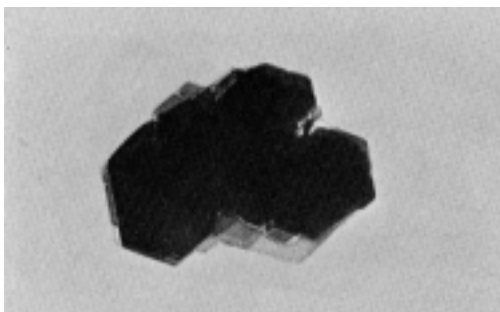
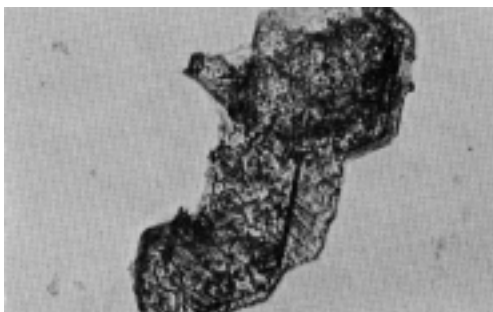


7 . 80% H_2SO_4 treatment



8 . Conc. H_2SO_4 treatment



Sample B: America**9 . Non-activated clay****10 . Activated clay****Sample C: America****11 . Non-activated clay****12 . Activated clay****Sample D: Korea****13 . Non-activated clay****14 . Activated clay****Sample E: Japan****15 . Non-activated clay****16 . Activated clay**

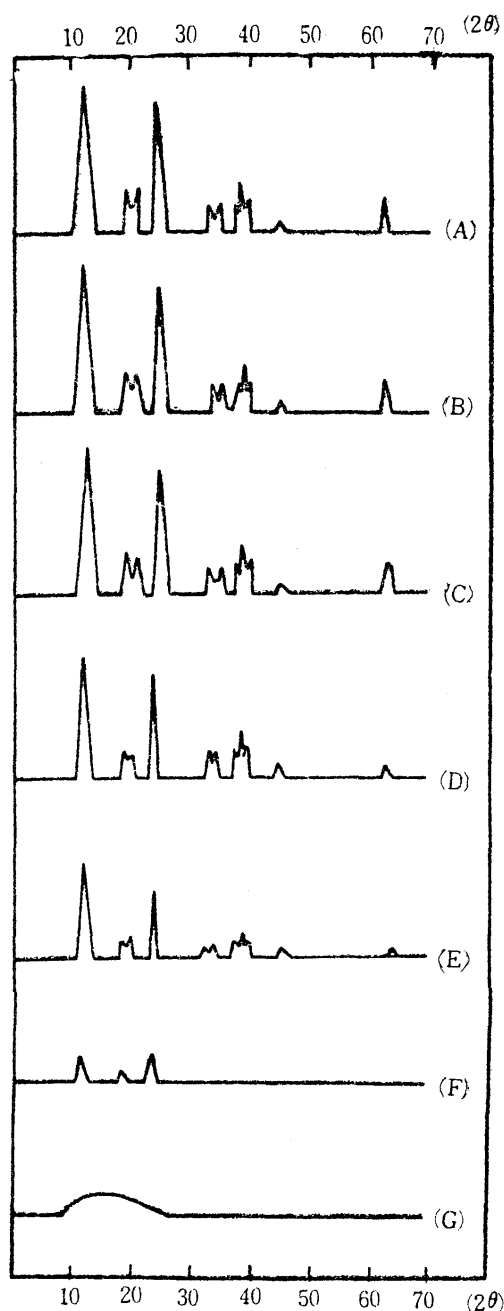


Fig.6 The X-ray diffractometry of NaOH or various H_2SO_4 concentrations (Sample : America)

(A) Non-activated clay (B) 5% NaOH
 (C) 10% H_2SO_4 (D) 20% H_2SO_4
 (E) 30% H_2SO_4 (F) 40% H_2SO_4
 (G) 50% H_2SO_4

3・7・2 試料調整法

コロジオン分散法による。

3・7・3 観察結果

観察の結果を Photo.1 に示す。この写真で明らかな様に、アルカリ処理によって結晶の表面状態が変化して、扁平になる。しかし、細孔はできない。一方、酸処理による結果をみると、酸濃度 15% までは、結晶の周囲に凹凸が少しできるが表面には大きな変化がみられない。しかし、酸濃度 20% をこえると結晶全体に変化が現われる。酸濃度 30% ~ 40% でいちぢるしい変化がみられる。この状態は酸濃度 80% まで続き、酸濃度が 80% をこえると極度に結晶の破壊が行なわれ、わずかにカオリナイトの結晶状態を残す程度である。

4. 考 察

比表面積測定による活性化の判定方法が最も良い方法とされているが、この様に比較的小さな比表面積値を示す活性粘土については、比表面積値測定と同時に電子顕微鏡による観察が非常に効果的である。その他、吸着指数の測定、比重、かさ比重等も判定の大きな割合を示す。

これらの結果をまとめ、天然のカオリナイトが活性化処理をしたカオリナイトであるかの判定基準を Table 6 に示す。

比表面積値、芳香族吸着指数及びアルコール吸着指数等のはるかにはなれた測定値のものであれば問題はないが、接近したものについては、電子顕微鏡、X線回折試験、発光分光分析等による総合的判定が必要であろう。

Table 6 Criteria for identification of activated kaolinite

	Activated clay	Non-activated clay	Re-examination
Specific surface area	40m ² /g over	25m ² /g under	25~40m ² /g
Aromatic Adsorption index	15 over	12 under	12~15
Alcohol adsorption index	13 under	16 over	13~16
Alcohol-ratio adsorption index	10 under	20 over	10~20
Specific gravity	2.3 under	2.5 over	2.3~2.5
Bulk specific gravity	30g/100ml under	60g/100ml over	30~60/100ml
Electron microscope	Porous	Non-porous	Mixture
X-ray diffractometry	Nearly amorphous	Kaolinite, α -SiO ₂	Nearly amorphous
Emission spectrophotograph	Fe Mg Ca Ti trace or non	Fe Mg Ca Ti many	
Colour	Pure white	White or coloured	
pH	Weak acid	Neutral	
SO ₄ ²⁺	+	-	

文 献

- 1) 武藤五生：本誌, No.8, 81 (1969).
- 2) 武藤五生：本誌, No.10, 95 (1970).
- 3) 井上昭朗：本誌, No.2, 37 (1966).
- 4) 水谷, 阪口：工化誌, 59, 1399 (1956).
- 5) 日本粘土学会編：“粘土ハンドブック” 技報堂 (1967)

Identification of Activated Clays

Activation Tests of Kaolinite

Itsuo MUTO

Central Customs Laboratory

531, Iwase, Matsudo-shi Chiba-ken.

Received Dec.22, 1970