

カオリン鉱物の水蒸気吸着

Water Vapor Sorption on Kaolin Minerals

福田 義民・高橋 浩・西村 陽一

ある種の粘土鉱物が吸着作用、イオン交換作用を有することは古くから知られている¹⁾。

しかし粘土鉱物の未処理試料では一般にモンモリロナイト族粘土鉱物を除いては吸着能、交換能は小さいが、粘土鉱物の化学的処理によって、これらの特性を向上させることは十分期待できる。

二三の粘土鉱物については化学的処理によって、その構造が多少とも変わり、これに伴って諸特性が変化することは知られている。たとえば須藤らは無定形構造の火山ガラスをカセイソーダと塩化ナトリウムで処理することによって、沸石様物質が生成すると報告し²⁾、また岡崎は加水ハロイサイトをカセイソーダで処理することにより、ハイドロキシソーダライトが生成することを報告している³⁾、いずれも陽イオン交換能が非常に大きくなることが見出された。

われわれは出発物質として結晶度の異なるカオリン鉱物を取り上げ、これを濃度、温度、時間などの条件を変えて、アルカリ処理を行なって、構造を変化せしめ、イオン交換能、水蒸気吸着、表面積などの特性および形態の変化について調べた。本報告においてその一部であるカセイソーダ処理による陽イオン交換能および水蒸気吸着能の変化についてその結果を報告する。

1. 実 験

(1) 実験に使用した試料

カオリナイト*¹ (Mesa Alta N.M. USA)

カオリナイト (枝下木節粘土, 瀬戸, 愛知)

加水ハロイサイト (小金井粘土, 駒ヶ根, 長野)

Mesa Alta カオリナイトは結晶度の最も高いカオリナイトであり、枝下木節粘土は結晶度の低いカオリナイト、また小金井粘土は最も結晶度の低い加水ハロイサイトである。

(2) 処理条件

試料粘土 50g を 500cc の三角フラスコに入れて、2N および 4N のカセイソーダ溶液を 250cc 加えて3時間煮沸し、濾過して、メタノールで洗液が中性になるまで洗滌し、110°C で乾燥して試料とする。

(3) 陽イオン交換能

0.1N の AgNO₃ 溶液 50 cc に試料 0.5 g を加え、よく振って一昼夜冷暗所に放置し、濾過し、蒸留水で水洗を行ない、濾液および洗液中の銀を Mohr 氏法で定量し、もとの銀量との差を 100 g 当たり換算して交換能とした。

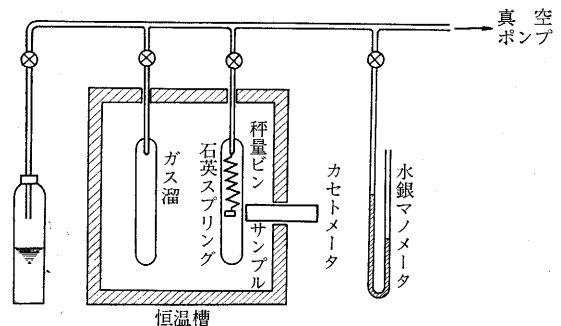
(4) 水蒸気吸着

第1表のような4種類の無機塩類の飽和水溶液および水をデシケーターに入れ、比蒸気圧一定のふんい気をつくり、この上部に 110°C, 24 時間乾燥させた試料を約 0.8 g 秤量瓶に入れて室温に保ち、水蒸気を吸着させ、毎日秤量し、その増加量を吸着量とした。秤量は平衡に達するまで行なった。

第1表 無機塩類飽和水溶液の種類と比蒸気圧

無 機 塩 類	比 蒸 気 圧
ZnCl ₂	0.100
LiCl · H ₂ O	0.149
CaCl ₂ · 6H ₂ O	0.338
NaCl	0.766
H ₂ O	1.000

また、一部の試料については、第1図のような石英スプリングによる恒温吸着装置により水蒸気等温吸着線を作製した。等温吸着線は試料を約 0.5 g とり5時間真空にして脱気し、その後 48 時間吸着させてその量を吸着量とした。



第1図 恒温吸着装置

脚註*¹ A.P.I 標準粘土鉱物 No. 9

2. 結果と考察

Mesa Alta カオリナイトおよび木節粘土は処理により外観は変化しないが、小金井粘土ははじめ、白色であるが、アルカリ処理により淡黄色に変化する。この着色の度合は処理濃度の高いものほど濃くなる。

(1) 陽イオン交換能

第2表にカセイソーダ処理による陽イオン交換能の変化を示す。

第2表 陽イオン交換能 meq/100g

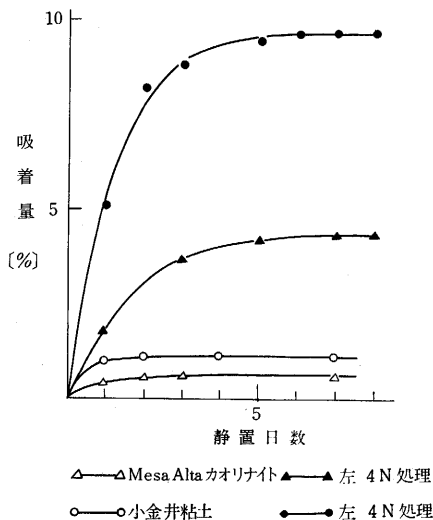
	未処理	2N処理	4N処理
Mesa Alta カオリナイト	17.4	—	458
木節粘土	26.9	110.4	577
小金井粘土	22.3	134.7	532
モレキュラーシープ4A	438	—	—

カセイソーダ処理によってイオン交換能が増加することはすでに岡崎によっても報告されているが、この場合もイオン交換能は増加し、処理濃度が高くなるほど、イオン交換能は非常に大きくなる。この増加の傾向はすべてのカオリン鉱物について同様の傾向を示している。

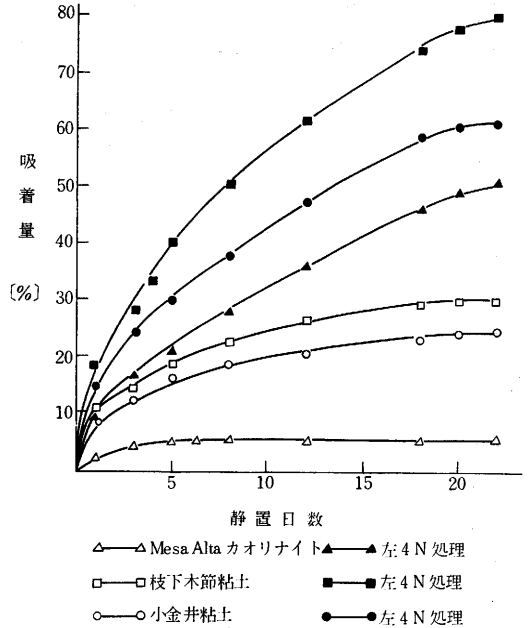
(2) 水蒸気吸着

a. 水蒸気吸着速度

デシケーターによる水蒸気吸着速度を第2図および第3図に示す。比蒸気圧の小さい場合 ($P/P_0=0.100$) 第2図に示すように水蒸気は3日で平衡値の90% ぐらい吸着され、その後わずかながら増加し5日ないし10日ではほとんど平衡に達する。比蒸気圧の大きい場合 ($P/P_0=1.000$) は第3図に示すように平衡に達するまでかなり



第2図 P/P₀=0.1 の吸着速度



第3図 P/P₀=1 の吸着速度

の日数がかかり、最も吸着量の多い木節粘土 4N カセイソーダ処理試料は平衡に達するまで約30日かかる。しかし吸着量の少ない Mesa Alta カオリナイト未処理試料は最初の10日ではほぼ平衡に達し、その後ほとんど変化しない。

b. 水蒸気吸着能

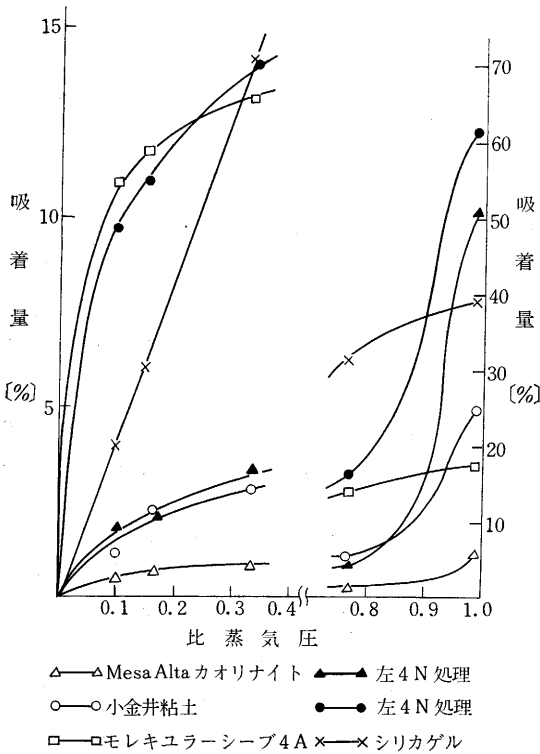
各比蒸気圧における平衡水蒸気吸着量を第3表に示す。

第3表 各比蒸気圧における吸着量 g/100g Adsorbent

比蒸気圧	0.100, 0.149, 0.336, 0.766, 1.000				
Mesa Alta カオリナイト					
未処理	0.62	0.80	0.92	1.33	6.36
4N処理	1.94	2.07	4.52	4.56	50.23
枝下木節粘土					
未処理	1.25	1.92	2.49	4.72	30.13
2N処理	2.35	2.70	3.19	5.92	50.71
4N処理	3.20	4.11	4.75	13.97	80.68
小金井粘土					
未処理	1.14	2.22	2.79	4.48	24.03
2N処理	3.07	3.37	4.29	10.20	64.81
4N処理	9.57	10.82	14.36	15.92	61.13
シリカゲル	4.17	6.28	14.35	31.10	38.00
モレキュラーシープ4A*	11.08	11.76	13.33	14.63	18.29

脚註*2 モレキュラーシープ4A の各比蒸気圧における吸着量は文献値より小さいが、これは他の試料と比較のために同じ条件すなわち 110°C で24時間乾燥したため完全に脱水してないためである。

また比蒸気圧と吸着量の関係は第 4 図に示すようにすべての試料は S 字形曲線となる。シリカゲルは $P/P_0=0.766$ まではほぼ直線的に増加する。



第 4 図 水蒸気吸着曲線

小金井粘土 4N カセイソーダ処理試料, モレキュラーシープ 4A およびシリカゲルを除き, 他の試料はすべて同じ傾向を示している。比蒸気圧の低いところで吸着能は非常に小さくその後わずかながら増加し, 比蒸気圧が 1,000 に近づくと急激に増加する。

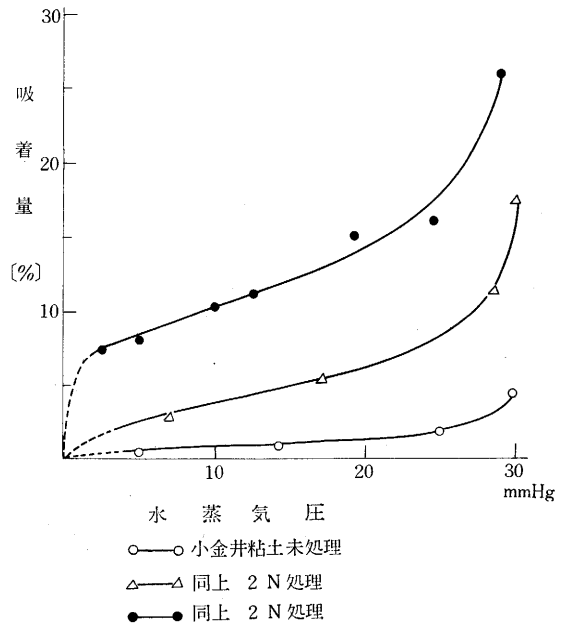
すべての試料はカセイソーダ処理により水蒸気吸着能が増加するが, 小金井粘土 4N 処理試料は, 他の処理試料とは異なった傾向を示す。比蒸気圧の低い $P/P_0=0.100$ のところで, すでにかなり大きな吸着能を示し, その後わずかながら増加し, 比蒸気圧 1.00 で急激に増加するが, その増加の割合は他の試料に比較してそれほど大きくない。またこの吸着曲線の形はモレキュラーシープ 4A の吸着曲線と非常に類似している。

c. 石英スプリングによる等温吸着曲線

第 5 図に水蒸気の等温吸着曲線を示す。等温吸着曲線はデシケーターによる吸着曲線と同様に小金井粘土 4N カセイソーダ処理試料が水蒸気圧の低いところで大きな吸着能をもつことを示している。水蒸気圧の高い場合は 48 時間吸着のため平衡に達せず, デシケーターによる吸着より少ない値を示している。

3. 総 括

カオリン鉱物はカセイソーダ処理によって, 陽イオン



第 5 図 等温吸着曲線

交換能および水蒸気吸着能は非常に大きくなる。

アルカリ処理により粘土鉱物の水蒸気吸着能が大きくなるのは, カセイソーダ処理によるゲルの生成にともなう表面積の増加および陽イオン交換能の著しい増加に見られるように沸石様物質の生成によるためと考えられる。

特に注目すべきことは小金井粘土 4N カセイソーダ処理試料の水蒸気吸着特性である。比蒸気圧の低いところで大きな吸着能を示すことであり, これは他の試料に見られないものであり, この吸着曲線はモレキュラーシープ 4A の水蒸気吸着曲線と類似である。このことより小金井粘土は 4N カセイソーダ処理により分子篩作用を有する沸石に変化したものと考えられ, 他の試料との吸着曲線の差異は, 処理により生じた物質の差異に起因しているものと考えられる。

次報に構造変化の詳細を述べるが, X線回折法による結果は小金井粘土 4N カセイソーダ処理試料がわずかに水酸化シリカを含んだ合成ゼオライト A 型に変化することを示し, 他のカオリンの場合にはソーダライト型鉱物に変化していることを示している。

小金井粘土 4N カセイソーダ処理試料がモレキュラーシープ A 型と非常に類似したものであることは, 他の諸物性の測定結果からも支持される。

(1965 年 6 月 3 日受理)

文 献

- 1) たとえば C.E. Marshall. "The Colloid Chemistry of the Silicate" P-91 (1949) Academic Press Inc., New York.
- 2) 須藤ほか, 鉱物学雑誌 3, 514 (1958)
- 3) 岡崎, 工化, 66, 22 (1963)