ハロイサイトの乾燥による吸着陽イオンの固着現象

粘土鉱物の乾燥による吸着陽イオンの固着現象 (第2報)

奥田 進・井上 圭吉

(京都工芸繊維大学)

The Fixation Phenomenon of Adsorbed Cations on Halloysite Caused by Drying

Studies on the Fixation Phenomenon of Cations Adsorbed on Clay Minerals Caused by Drying, II

By Susumu OKUDA and Keikichi INOUE

(Ceramic Dept., Faculty of Ind. Arts, Kyoto Tech. Univ., Kyoto)

Abstract

In part I of this series¹⁾ physico-chemical studies on the fixation phenomenon of the cations adsorbed on kaolinite caused by drying were carried out and a new theory of the fixation of adsorbed cations, being quite different from any current theories which have been introduced so far by soil scientists, was advanced by the authors.

In the present paper the fixation phenomenon of adsorbed cations such as Li^+ , Na^+ , K^+ and Ca^{++} on halloysite surface caused by drying was studied. it was confirmed that the mechanism of the fixation for kaolinite may also be applicable to halloysite.

緒 言

著者らの既発表論文「カオリナイトの乾燥による吸着陽イオンの固着現象」を「粘土鉱物の乾燥による吸着陽イオンの固着現象, 第1報」とする。

著者らはさきに¹⁾²⁾, カオリナイトに吸着された一価陽イオンは, 乾燥処理によって, 吸着のされ方が著しく変化し, 300°C 以下の温度では吸着の強度が増大し, 吸着イオンの一部はイオン交換性を失ってしまうことを確認し, この現象を“固着現象”と呼び, その機構を乾燥による吸着イオンの水和水の脱出性ならびに再水和性の常温における不可逆性から説明した。またこの現象は粘土-水系の物理化学的基礎研究はもとより, 工場における工程管理上きわめて重要な意味をもつことを二, 三の実験事実に基づいて強調した³⁾。

本報告はハロイサイトにおける固着現象を検討したものである。

1. 試料とその調製

試料粘土は香港カオリン及び蘇州カオリンの2種である。これらを水簾により約 5μ 以下の粒子をとり, これを既報⁴⁾ と同一方法で電解透析しH-粘土とした。これの化学分析値は Table 1 に示す。

Fig.1 は試料の電子顕微鏡写真である。香港カオリ

Soshu kaolin

Hongkong kaolin

Fig.1 Electron micrographs of the samples

Table 1 Chemical analysis data of the electrolysed samples.

Sample	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\text{H}_2\text{O}(\div)$
Hongkong Kaolin	47.17	37.82	0.20	0.08	0.64	0.04	0.10	0.18	13.42
Soshu Kaolin	42.73	40.90	0.002	—	0.78	0.32	0.09	0.21	14.82

Fig. 2 Titration curves for H-Hongkong kaolin with several bases

Fig. 3 Titration curves for H-Soshu kaolin with several bases

んはほとんど、細長い管状のハロイサイトのみからなるが、蘇州カオリンはこれに比べて結晶粒子は太短く六角板状のカオリナイトを多少含んでいる。

これらから各種陽イオン (Li, Na, K, Ca) の単独イオン粘土を得るには、まず上記 H-粘土をそれぞれの金属水酸化物で電圧滴定し、その曲線の屈曲点からイオン交換容量を求め、次にこれら各イオン交換容量に相当するだけの水酸化物を H-粘土に加えた。

Fig. 2, Fig. 3 はイオン交換容量を電圧滴定により求めた滴定曲線で、Table 2 にはこれらの結果ならびに屈曲点における pH を記入した。

Table 2 Ion exchange capacities determined by titration method

Sample		Base			
		LiOH	NaOH	KOH	Ca(OH) ₂
Hongkong Kaolin	Ion exchange capacity me/100 g clay	4.2	4.0	4.2	3.7
	pH value at the inflexion point	8.3	8.2	8.3	7.9
Soshu Kaolin	Ion exchange capacity me/100 g clay	5.0	4.0	3.6	3.7
	pH value at the inflexion point	8.3	8.0	8.0	7.7

II. 実験方法

乾燥処理によって吸着陽イオンの結合性が如何に変化するかを知る方法として、乾燥処理による懸濁液の

- (1) 解離性イオン量の変化
- (2) 吸着陽イオンの結合エネルギーの変化
- (3) イオン交換反応性の変化

の3つをしらべようとした。これについて目的ならびに実験方法を以下に述べる。

(1) 乾燥による懸濁液の解離イオン量の変化の測定 吸着イオンの結合性が変化すれば、当然解離し

うるイオンの量に変化をもたらす。つまり、結合強度が大きくなり、いわゆる固着現象が起れば解離性イオンが減少するはずである。上記各種単独イオン粘土を室温で蒸発乾燥させ、500°C以下の各種温度に空气中で15時間加熱乾燥した。これをメノウ乳鉢で、磨耗することなく、乾燥による凝集粒子を注意深くほぐし、蒸溜水 (イオン交換樹脂による蒸溜水 pH=5.8, H-粘土のときはこれを2回蒸溜した後 CO₂ を除去した空気を約36時間通じた pH=6.7 のもの) を入れ、15%懸濁液 (H-粘土のときは15%及び8%) をつくり、よく攪拌し24時間後

遠心分離し、上澄液中の解離イオン量をフレイムフォトメーターにより定量した。ただし H-粘土では遠心分離することなく懸濁液の水素イオン濃度をガラス電極 pH メーターにより測定した。

(2) 吸着陽イオンの結合エネルギーの推算 上記の解離イオン濃度が吸着イオンの活量と近似すると仮定 (Hの場合は H⁺ の活量を測定することになる) し、次式⁵⁾から吸着の強さを平均自由結合エネルギーとして推算した。

$$\Delta F = RT/n \ln a_1/a_2 \text{ (cal/mole)}$$

ただし

ΔF : 平均自由結合エネルギー

R : ガス恒数

T : 絶対温度

n : 吸着イオン電荷

a_2 : 解離イオン量又は懸濁液の水素イオン濃度

a_1 : 添加した陽イオン総量 (イオン交換容量)

(3) 乾燥による吸着イオンのイオン交換性の変化

固着現象の有無大小をしらべる一つ的手段として著者らはイオン交換性の変化をしらべてきた¹⁾²⁾³⁾。吸着イオンの結合が強ければ強い程、イオン交換反応が進みにくくなる。本研究にもこれを適用した。

(1) と同様に 15% 懸濁液を 100 cc つくり、イオン交換剤として 1 N MgCl₂ 溶液を 5 cc 添加、よく攪拌をし2昼夜放置後遠心分離し、交換したイオンをフレイムフォトメーターにより定量した。

III. 実験結果

Fig. 4, Fig. 5 は乾燥による解離イオン量の変化を示す。

解離イオン量は懸濁液の濃度により著しく変化することは Fig.6 からよくわかる。図は Li-香港カオリンの例であるが、懸濁液濃度の減少とともに急激に解離しやすくなる。このことを考慮に入れて Fig.4, Fig.5 はいずれも懸濁液は 15% に厳密に調製し、比較したものである。Li イオンは香港カオリン、蘇州カオリンとも乾燥とともに解離イオンは急激に減少し、200~300°C で最小となる。

Na, K では粘土試料によって特殊な変化を示している。すなわち、香港カオリンでは 50°C 乾燥で解離性は最小となり、以後 200~300°C まで徐々に増大し、500°C では非常な減少を来す。蘇州カオリンでは乾燥温度の上昇とともに徐々に低下するだけで顕著な変化はみられない。

以上の測定値から平均自由結合エネルギーを求め乾燥温度との関係を Fig.7, Fig.8 に示した。乾燥しない試料では平均自由結合エネルギーは 1200~1500 cal/mole を示し、Li では乾燥による結合度の増大は

最もはなはだしく、最高約 1000 cal/mole の増大を示している。Fig.9 は H-香港カオリンの乾燥による H イオンの平均自由結合エネルギーの変化を示す。200°C で極小値を示し、結合度の低下を示すが、その他では乾燥によって結合度は増大する。

イオン交換性の乾燥温度による変化は Fig. 10, Fig. 11 に示す。図からわかるように、イオン交換のしやすさと解離イオン量ならびに平均自由結合エネルギー

Fig.4 Effect of drying on degree of dissociation of adsorbed cations held on Soshu kaolin.

Fig.5 Effect of drying on degree of dissociation of adsorbed cations held on Hongkong kaolin

Fig.6 Change in amount of dissociated Li ion held on Hongkong kaolin as functions of drying temperature and concentration of suspension

Fig.7 Change in mean free bonding energy of cations held on Soshu kaolin as a function of drying temperature

Fig.8 Change in mean free bonding energy of cations held on Hongkong kaolin as a function of drying temperature

Fig.9 Relationship between mean free bonding energy of hydrogen ions held on electro-dialysed Hongkong kaolin and drying temperature

ギーの乾燥による変化の傾向はほぼ一致している。Ca はいずれも 200°C までは徐々にイオン交換のし易さを減じ、それ以上の温度で激減する。これは蘇州カオリンにおけるKならびに香港における Na, K とよく類似している。

IV. 考 察

以上の実験結果から、ハロイサイトに吸着された陽イオンは乾燥処理することによって、固着現象を示すことがはっきりする。すなわち、乾燥の程度が高まるにつれて、解離性イオン量は少なくなり、結合エネルギーは大きくなり、従って吸着状態にあるイオンの熱振動容積が小さくなる⁶⁾から、イオン交換性の低下を

Fig.10 Relationship between the exchangeability of cations held on Soshu kaolin and drying temperature

Fig.11 Relationship between the exchangeability of cations held on Hongkong kaolin and drying temperature

来たしている。200~300°C 加熱では結合水は徐々に放出され結晶の部分的破壊が起り始めている⁴⁾と思われるが、結晶構造のくずれにともなって、固着した Li イオンははなれ易くなってゆく。これはカオリナイトにおける結果と一致する¹⁾。Li 以外のイオンでは、結晶構造がくずれても離れ易くならず、むしろ強固に抱かれている。これは加熱による凝集粒子間にとじこめられてしまうものもごく一部であろうが、大部分は分解物のメタカオリンと強固な化学結合をしている

ものと思われる。ここで、300~500°C 加熱の場合 Li だけでは何故 K, Na, Ca, などと違った挙動をとるかは、現在の段階では説明できないが、より高温における相の加熱変化に対する吸着イオンの役割を考えてゆく上に極めて興味深い。

Fig.10, Fig.11 で固着性の大きさは、ハロイサイト結晶のこわれ始める温度以下、すなわち 200~300°C 以下の各温度での微少乾燥温度上昇 (dt) に対するイオン交換量の減少 (dx) の割合 (dx/dt) によって比較できる。

図からわかるように、固着性の大きさ (dx/dt) はほぼ下記の順序となっている。

一価のイオンについていえば、イオン半径が小さく、水和性の大きいイオン程固着性が高い。これはカオリナイトにおける結果¹⁾²⁾³⁾と一致するもので、固着現象は吸着イオンの水和水の脱出が原因となり、常温において再水和が全く可逆的には起りえないことに帰着するという考えを支持するものである。

結 言

ハロイサイトに吸着された一価陽イオン (Li, Na, K, H) および二価陽イオン (Ca) について、500°C 以下の加熱乾燥による吸着イオンの吸着性の変化をしらべた結果カオリナイトにおけると同じ固着現象が起りうることを確認した。

本研究にあたり、ご助言を賜った東京工業大学河嶋千尋教授ならびに同学素木洋一助教授に対し厚く感謝する次第である。

電子顕微鏡観察は京都大学水渡英二教授、同研究室荒川正文氏の御指導によるものである。謹んで謝意を表す。

なお本実験に熱心に協力された元教室員現本学事務官田中直治氏、ならびに元本学学生現東洋陶器株式会社河崎和雄、同じく現伊奈製陶株式会社片山敬介の両君に対し深く感謝する。

文 献

- 1) 奥田 進, 田中直治, 井上圭吉. 窯協, **67** [2] 33-43 (1959)
- 2) 奥田 進, 田中直治, 井上圭吉. 第1回粘土科学討論会報告集“粘土科学の進歩(1)” p.357-368 (1959)
- 3) S. Okuda, N. Tanaka, K. Inoue. *Memoirs of the Faculty of Industrial Arts, Kyoto Technical University*, Vol.7, 65-89 (1958)
- 4) 奥田 進, 田中直治, 井上圭吉. 窯協, **66**[12] 299-305 (1958)
- 5) C.E. Marshall. *Proceedings of the Second National Conference on Clays and Clay Minerals*, “Clays and Clay Minerals” p.365 (1954)
- 6) H. Jenny. *J. phys. Chem.*, **40** [4] 501-517 (1936)

(4/21/59 受付)

セメント混合材の一評価法について*

島 田 欣 二

(鹿児島大学工学部, 鹿児島市)

Method for Estimating the Quality of Portland Cement Admixtures**

By Kinji SHIMADA

(Faculty of Engineering, Kagoshima University)

Abstract

The purpose of this investigation is to determine the rapid and simple method for estimating the quality of portland cement admixtures.

Five samples of silicious rocks and residue of sulphur smelting were used. The results of chemical analysis of these materials were shown in Table 1. Heating 0.2 gr of specimen suspended 70 cc of the saturated solution of lime at 100~120°C for 0.5~5 hrs in an autoclave, rate of lime absorption by the specimen was determined. And it was confirmed that this method is sufficient for routine control.

* 火山作用と関係ある無定形珪酸の性質とその応用的研究 (第 19 報)

**On the properties and industrial application of amorphous silica originated in volcanic action, Part 19