赤色膠質土 (今市土) の吸着特性とその利用に関する研究^{*1}

(昭和 43 年 4 月 9 日 受理)

田 中 甫・藤 郷 森^{*2}

膠質土は火山灰の風化物で鉱物学的にアロフェンを主成分とする シリカ・アルミナゲルである。これは工業原料として多くの利用が考えられているが、従来の研究では、栃木県下で鹿沼土といわれている黄色系のものを水簾した試料につき報告があるが、本報告では栃木県今市市大沢付近より産出されるいわゆる今市土より得られた水酸化鉄分を多く含む赤色系の膠質土について一般的吸着能を試験検討し、これの吸着特性がどのような表面の特徴により左右されているものか、あるいは加熱処理によりどのような変化がその表面に生ずるものであるかなどの検討を比表面積、湿潤熱の測定などにより行なったものである。これらの結果より鹿沼土系などの黄色系のものよりもこの今市土はさらに大きな比表面積を持ち、吸着剤として優れた材料であることが明かにされた。

1 緒 言

膠質土が吸着性を示し工業的に吸着剤として利用されていることはすでに報告されている。^{1,2,3)} これは主として黄色系のいわゆる鹿沼土の水簾精製されたものについてであって、粘土鉱物学者の関心も黄色系のものについて多く述べられている。本報告に述べる赤色系のものは今市土といわれているもので、著者らはその採取した土地 (今市市大沢) の名を冠して大沢土とも称して報告している。この土の鉱物的主成分はアロフェンであり、非晶質のシリカ・アルミナゲルを中心成分としているが、他の地区のアロフェンと異なる点は、赤色の主原因である水酸化鉄を多く含有し、表 1 に示されるように Fe_2O_3 として 15% におよび、黄色系の代表土である栃木県寺内産のものに比しはるかに鉄分が多く、かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は小であるという組成上の特徴がある。

表 1 原料水簾膠質土の化学組成 (%)

試 料	ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	アルカリ
今市土(赤)	18.40	29.29	31.79	15.21	0.80	1.01	1.92
寺内土(黄)	16.12	38.10	39.37	2.67	1.81	1.12	1.02

この土は、かつて製糖会社が吸着剤に利用した歴史があるが、油脂に用いるとこの鉄分が油の中に金属セッケンのようなものとなり拡散し、かえって着色度を増すため、この方面では脱色剤として用いられていない現状である。しかしながら石川らの研究²⁾によれば石油系の溶剤等の脱色剤としてはかなり良好であることが認められている。特に最近著者らが行なった重油等の脱硫剤としての利用研究⁴⁾によれば、黄色系のものよりも脱硫率が優れていたため、ここにあらためて吸着の基礎研究を行ない、比表面積、細孔分布、湿潤熱などを測定した。この土の吸着剤としての基礎的知見を得るためにまず、一般的な吸着性状と加熱変化についての検討を行なったので以下報告する。

2 試 料

栃木県今市市大沢地区より採取した赤褐色の原土を水簾精製

^{*1} この報文を「膠質土の本体とその化学作用に関する研究 (第 7 報)」とする。前報(第 6 報)、工化、71, 816(1968)。

^{*2} Hajime TANAKA, Hiroshi TOHGOH 宇都宮大学工学部：宇都宮市石井町。

1) 石川平七、田中 甫、化学と工業、12, 514 (1959)。

2) 石川平七、田中 甫、粘土科学の進歩、2, 426 (1959)。

3) 石川平七、田中 甫、早大理工研報、31~32, 113(1965)。

4) 石川平七、田中 甫、室賀五郎、日本化学会第 20 年会講演 (1967)。

し、できるだけ不純鉱物類を除去し、ゲル状の粘土質部分を回収し、風乾後、40℃、3 日間乾燥したものを原試料とした。この赤色膠質土と吸着能の比較のため用いられた試料は、さきに報告した栃木県真岡市寺内地区より採取精製された黄色系の寺内産膠質土、市販の活性炭、活性白土、アルミナゲル、水酸化鉄ゲルなどで、いずれも 150℃、3 時間乾燥物として吸着能の試験に供している。また別に赤色膠質土の加熱処理による変化を検討するために、原試料を 150℃、3 時間乾燥した後、電気炉中で 200℃、300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃ に昇温する間にそれぞれの温度で 1 時間ずつ加熱処理した試料を採取し、デシケーター中に保存した。

3 実 験

実験はまず一般的に用いられている各種の吸着剤と今市土の吸着能の比較試験を行ない、つぎにこの土を熱処理することにより比表面積、湿潤熱などがどのように変化するかを測定し、さらに pH 試験、呈色反応の試験などにより今市土の表面性状の変化を明らかにして吸着剤としての利用の基礎を得んとした。

3-1 一般的吸着試験

一般的に用いられている活性炭などの吸着剤と比べて今市土がどのような特性を示すものかを調べるためにつぎの各項目に関する試験を行なった。このさい使用した試料はいずれも 150℃、3 時間乾燥したものをを用いている。

3-1-1 試験法

(a) メチレンブルー水溶液による脱色試験 メチレンブルーの 0.1% 水溶液 20 ml に各吸着剤を添加し室温 (約 20℃) でふりまぜ機上で 15 分間ずつふりまぜた後口過し、口液をジュボスク比色計を用いて測定し、その脱色率を比較した。

(b) アスファルトの灯油溶液による脱色試験 直留アスファルト (針入度 53°) 3 g を日本石油灯油 1 l に溶解し、口過した溶液に対し各吸着剤を添加し前項と同様に比色計によって脱色率を求めた。

(c) 重油中の脱硫試験 重油 (A 重油、含有イオウ分 0.98 %) 中のイオウ化合物の吸着除去を各吸着剤の添加により比較した。500 ml の三口フラスコ中で 60 分間重油を吸着剤とともにかきまぜ処理し口過した後、口液である油のイオウ分を処理前のイオウ分に対し定量脱硫率を計算した。イオウ分の定量は石油製品の燃焼式イオウ分試験方法 (JIS K 2273) によった。

3-1-2 結果および考察 水溶液中における脱色効果を比較す

るために行なったメチレンブルー脱色試験結果は、図1に示すとおりである。活性炭、活性白土は良好で今市土は寺内土より数%良好な結果を得た。石油製品の精製用吸着剤としての良否を判定するためにアスファルトの灯油溶液の脱色を試験した結果は図2に示されるように、活性炭について今市土は添加量の少ないときに良好であった。

脱硫率の比較は図3のとおりである。活性炭について今市土は良好で、寺内土に比較して約2倍近い脱硫率を示している。また今市土が水酸化鉄を多く含むために吸着性が良いのかどうかを検討するために、水酸化鉄ゲルとの比較を行なった。この場合粘性をさげ脱硫率の差を大きくするために、もとのA重油に透明スピンドル油を等量加えて容積で2倍に薄めたものについて脱硫率を比較した。接触温度は300~200°Cとした。その結果を図4に示

図1 メチレンブルー溶液の脱色

図2 アスファルトの灯油溶液の脱色率

図3 各種吸着剤の脱硫率の比較
A重油に対し常温2時間処理

図4 今市土と水酸化鉄ゲルの脱硫率の比較

す。これによると温度による影響は水酸化鉄ゲルのほうが大きく出ていることと、この温度範囲では高温ほど脱硫率が大い傾向は、多少化学吸着のような作用もあるかと考えられるが、水酸化鉄を約15%しか含まない今市土のほうがはるかに高い脱硫率を示し、温度の影響もあまりないことから、今市土の吸着能を支配しているのは水酸化鉄による化学的表面の存在より、その表面の大きさに問題があるのではないかと推定されたので、次項の比表面積などの検討を行なったわけである。

3.2 加熱処理による表面変化の測定

3.2.1 比表面積の測定

(a) 測定法 各試料の比表面積の測定は既報文^{5,6)}と同様BET式装置によりエーテルの吸着による重量変化を石英スプリング秤を用いて定量して行なったものである。油拡散ポンプを用い、 10^{-4} mmHg 前後の真空度で5~6時間吸引後、エーテルを導入し、蒸気圧の変化を水銀マンノメーターで読み、吸着質である試料が平衡に達するのを待ち、その重量変化を読み取り顕微鏡により測った。ただし測定温度は25°Cである。

比表面積の計算はつぎの(1)式のBET式の P/P_0 と $P/v(P_0 - P)$ の値によりBETプロットを行ない、この直線の切片と傾斜より v_m を求め(2)式より比表面積 Σ を得た。

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} P/P_0 \quad (1)$$

$$\Sigma = \frac{v_m}{22,400} \times N_A \times S \quad (2)$$

エーテル1分子の占有面積 S は前報⁶⁾同様の計算により次式によった。

$$S = \frac{6}{\sqrt{3}} \left(\frac{M}{4\sqrt{2} N_A D} \right)^{2/3} \quad (3)$$

ただし N_A はアボガドロ数、 D は吸着質密度、 M は吸着質の分子量

(b) 実験結果と考察 BETプロットは各試料について図5、図6のとおりであり。これにより算出された比表面積は表2のとおりであった。

この結果からみると、最も大きな値をとるのは300°C加熱処理物であり、900°C以上では極度に小さくなっており、おそらく鉄分も多いため部分的にも熔融して表面積が失われるものと考えられる。この変化を粉末法X線で検討した結果は図7のとおりで、

5) 田中 甫, 粘土科学, 5, 14 (1966).

6) 田中 甫, 工化, 71, 816 (1968).

表2 今市土の加熱による変化

加熱処理温度(°C)	150	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	寺内土 (200°C)	水酸化鉄ゲ ル(200°C)	活性炭
比表面積(m ² /g)	264.6	279.2	208.3	219.0	202.4	251.0	199.8	219.7	45.4	26.1	164.6	104.6	596.0
湿潤熱(cal/g)	26.89	28.18	26.72	26.19	26.10	18.80	17.84	15.44	5.90	5.53	20.62	8.44	11.78
親和力(cal/m ²)	0.1019	0.1011	0.1283	0.1193	0.1294	0.0750	0.0893	0.0704	—	—	0.1274	0.0812	0.0198
充てん密度(g/cm ³)	0.57	0.52	0.55	0.55	0.55	0.53	0.54	0.60	0.79	0.83	0.52	—	—

図5 BET プロット (150~180°C)

図6 BET プロット (900~1000°C)

この試料の範囲では明らかな結晶質の生成は認められず、全体非晶質であるが、800°C以上では多少パターンの変化が生じてそれ以下とは異なることが推察される。この変化は黄色系のものにも認められるが⁷⁾、面積の減少の程度は赤色のほうが著しいので、鉄分の多いためこれが融解を早めていると考えられる。

3.2.2 湿潤熱の測定

7) 石川平七, 田中 甫, 野村 豊, 早大理工研報, 37, 44 (1967).

図7 今市土の加熱によるX線の変化

測定条件: Cu-Ni, 30 kV-15 mA, R.M. 16, M.P. 1, T.C. 2 (800 c/sec)

D.S. 1°, S.S. 1°, R.S. 0.15

chart speed 2°/min, scanning speed 2 cm/min

(a) 測定法 双子差動型伝導熱量計(応用電気研究所製 CM-502 型)を用いて各試料の湿潤熱を測定した。この装置の特徴は二つの同型の容器の一方に試料、他方は無試料の状態 で溶媒(本実験では水)に湿潤させて生ずる熱量を、容器の影響は相殺し、試料の発熱のみを電氣的に記録計に導くところにあり、その描く発熱量変化の積算、すなわち得られたカーブ内の面積を計算することにより試料の発熱量が計算できる。あらかじめ発熱量の明かなヒーターを通じて描かれる面積と発熱量の検量線を作製しておく。各試料をガラスアンプル中に入れて真空ポンプで約2時間排気してからアンプルの口をバーナーで溶封したものを装置内に装着した後スイッチを入れ、容器中の一定量の水(100 ml)の中でアンプルを破壊し試料の湿潤による発熱量を測定した。

(b) 結果と考察 測定結果は表2のとおりであり、湿潤熱は200°Cが最大値を示した。この値を比表面積で除すと水に対する親和力の優劣をみるので併せて示した。すなわちその粒子の単位面積あたりの水に対する親和力は500°C処理が最もよく300°C処理がそれについている。ただし900°C以上は表面が失われているので吸着剤への利用の立場から除外して、計算しなかった。

これらの測定から、赤色膠質土の加熱処理によりほぼ四つの群を考えることができる。すなわち150~200°C, 300~500°C, 600~800°C, 900°C以上の四つである。

物理吸着を主体とした吸着剤としては比表面積の大きな150~200°Cの処理のものが優れていると考えられ、吸湿剤としては水に対する親和力より300~500°Cが良好なる除湿剤となりうると考えられる。

3.2.3 細孔分布の測定

(a) 測定法 上記の結果より900°C以上のものは別とし、他の3群の特徴をさらにみるため、200°C, 500°C, 800°Cの試料につき前記のBET装置を用い、 $P/P_0 \approx 1$ 近くまでの吸着曲線を得て、これから前報⁶⁾と同様の手順によるCI法により細孔分布を計算した。

(b) 結果と考察 細孔分布の計算結果は図8のとおりで、全細孔容積 V_g と比表面積 Σ より、平均細孔半径は $\bar{r} = 2 V_g / \Sigma$

で求められ、200°C で 17.8 Å, 500°C で 24.0 Å, 800°C では 19.9 Å であった。これからみると、黄色系の寺内土^{5,6)}に比して一般に今市土の細孔径は小さい傾向を示し、500°C 処理では 33 Å 付近のピークが大きくなり平均孔径は大となると考えられ、この温度処理付近で脱出する水により特徴づけられる孔隙が生じたのではないかと推定される。800°C 付近では多少融着も生ずるために細孔分布は平均化し、細孔径も大きくなると考えられる。

図 8 今市土の加熱による細孔分布の変化

3・2・4 その他の測定

(a) pH の測定と呈色反応の変化 今市土の表面状態が加熱処理にどのような変化を示すかを泥漿の pH を測ることにより観察するとともに指示薬を用いて呈色反応の変化をみて判断の助けとする目的で行なった。pH メーターはガラス電極の日立-堀場 M-5 型を用い、土質試験法は JIS K 0101 に準じて行なった。その結果は表 3 のとおりであった。pH_{H₂O} は蒸留水によるもので、pH_{KCl} は 1 N KCl 溶液による測定値である。この場合のものと蒸留水の pH は 5.8 であった。

この結果より、この土の pH_{KCl} は小さく、KCl により置換される H⁺ をもつことと、800°C 前後の処理においては表面状態に相違を生ずることが認められた。さらにその点を明らかにするために P-ジメチルアミノアゾベンゼンのイソオクタン溶液および

表 3 今市土の加熱による pH と呈色反応の変化

処理温度	200°C	300°C	500°C	700°C	800°C	900°C
pH _{H₂O}	6.31	6.10	6.05	4.75	4.81	5.10
pH _{KCl}	5.32	5.30	5.20	4.12	4.20	3.90
ベンジジン呈色反応	茶色	灰茶色	こげ茶色	黒味の緑茶色	黒味の緑茶色	少し緑がかった黒茶色

8) 石川平七, 田中 甫ら, 日本化学会第 19 年会講演 (1966).

ベンジジンのアルコール溶液の指示薬を各処理土に滴下したところ、前者ではどの処理土もアロフェンの呈色である鮮紅色を示した⁹⁾。後者では 600°C まで呈出せず 600~800°C で青色に呈色したが、元の土は赤色であるため判別は困難であり、赤色の影響によってやや緑がかった色を呈する。これは黄色系の膠質土についても同様にたしかめられた¹⁰⁾。したがって pH 試験と呈色試験結果より推定できることは 600°C 付近より 800°C 前後までの加熱処理によりその表面状態はそれより低温処理のもの、あるいは 900°C 以上の処理土にはみられない独自の表面を現出しており、他と区別できるものであり、その成分構成より考えてルイス酸点のようなものを生ずると考えられた。

(b) 充てん密度の測定 各試料 5 g を 20 ml メスシリンダーに充てんして 200 回前後叩きこみ充分粉体が密に充てんしたことを確かめ、その占有する容積を測定し、充てん密度を測定した結果は表 2 の第 5 欄に記入した。

この結果より注目すべきことは 300~500°C の加熱処理によって一定の値を示したことで、試料の外形は変化していないことが推察された。DTA の曲線からはこの範囲ではなお多少の脱水があることから、構造内部の水が脱出しているが、骨組みの破壊はまだ生じない状態と推定された。すなわち Zeolitic Water のようなものがこの間に脱水するものと考えられた。

4 総 括

以上の諸測定結果より国内の未利用資源である今市土の利用の基礎としてつぎのようなことがまとめられた。

1) 今市土の水簸精製乾燥物は大きな比表面積をもつので水溶液、石油系の吸着精製用剤としては黄色系の寺内土よりも一層優れた性能をもっていると考えられた。

2) ゲル状物質の構造の推定はきわめて困難であり、さらに天然物であるので一層生成の過程や構造についての推察はむずかしく、今市土が寺内土に比して大きな比表面積をもつ原因は SiO₂/Al₂O₃ が異なるためなのか、あるいは共存する鉄ゲルの影響によるものか、生成過程の相違によるか現状では不明な点が多いが、これを吸着剤として利用する立場からはつぎのようなことは述べられると思う。すなわち加熱処理により 150~200°C, 300~500°C, 600~800°C, 900°C 以上の四群に区別して考えると、表面積の急に減少する 900°C 以上のものは別として、一般吸着剤としては比表面積の最大値を示す 200°C 処理のもの、吸湿、脱水剤の利用としては水に対する親和性大である 300~500°C 処理のものがそれぞれ有利に利用されると考えられ、また 600~800°C のものは触媒活性のある表面を生ずるために前 2 者とは異なる何らかの利用が別に考えられるのではないかと推定された。

(昭和 42 年 12 月, 日本粘土学会年会, 昭和 43 年 4 月, 日本化学会第 21 年会講演)

以上の研究を行なうにあたり、早大理工学部石川平七教授より御懇篤なる御助言を頂いた。ここに記して深く感謝します。

9) 山本大生, 粘土科学の進歩, 2, 404 (1959).

10) 田中 甫, 藤郷 森, 日本粘土学会年会発表 (1967).