

# 南九州産白色粘土の研究

## 第9報 吉野山粘土の活性化

小 牧 高 志\*

### STUDIES OF THE WHITH CLAY IN THE SOUTH KYUSHU REPORT 9. ACTIVATION OF THE YOSHINOYAMA CLAY

Takashi KOMAKI

Generally, clay that the chief ingredient of montmorillonite is useful in various way, and especially is in useful for the purification of petroleum and decoloring agent. The Yoshinoyama clay is montmorillonite as its main substance which is rarely found in the South Kyūshū.

The author studied the activation of this clay by the change of concentration of sulfuric acid, volume and reacted time, in concequent of this study, the relation of the activation and the reacted time and adsorption of coloring matter is parallel, but the other hand, it is very interesting that the specific surface area is maximum at 0.360 activated percentage and at over activation the area shows a decline and proved it was used as the active clay by this study.

Received May 31, 1962.

#### 緒 論

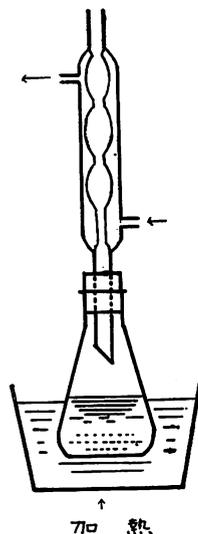
酸性白土を硫酸で処理して活性化した、いわゆる活性白土は石油精製の触媒作用や吸着剤として広く利用されていて、その表面状態と吸着能、脱色態に関しては多くの研究がなされている<sup>1)</sup>。著者はさきに吉野山産粘土について基礎的研究をおこなったが<sup>2)</sup>、その結果、吉野山粘土は南九州では珍しいモンモリロナイトを含有している粘土であることが判明したので、この粘土を硫酸によつて処理して活性化してその機能をしらべた。モンモリロナイトを主成分としたいわゆるベントナイトや酸性白土は“a clay with thousands uses”といわれるほど用途が広いが、本報では硫酸の濃度、使用量、活性化時間をいろいろ変化して、活性化指数、メチレンブルー液の吸着、および B. E. T. 法による比表面積について考察をおこなった。

#### 試料および実験

吉野山粘土は非常に吸湿性とんでるので、原土をまず天日で乾燥したものを磁製大型乳鉢で粗粉碎したものを乾燥器中に 110°C に保つたものをさらに粉碎して 100 メッシュ 篩を通過させたものを広口試薬瓶に保存したものについて各実験をおこなった。

#### A. 分析および活性化指数

試料 10g を採取してそれに 5%, 10%, 20%, 30% および 40% 濃度の硫酸を 20 cc の場合と 30 cc の場合の 2 通り加えて活性化反応時間を 1 時間, 3 時間および 5 時間の場合に分け、これら条件の異なる 30 種について実験をおこなった。装置は第 1 図に示すように湯煎上で逆流冷却管をつけた三角フラスコ中で 100°C について反応させ、時々、フラスコを振つて攪拌をおこない活性化させた。このようにして活性化をおこな



第 1 図 粘土活性化装置

\* 応用化学教室

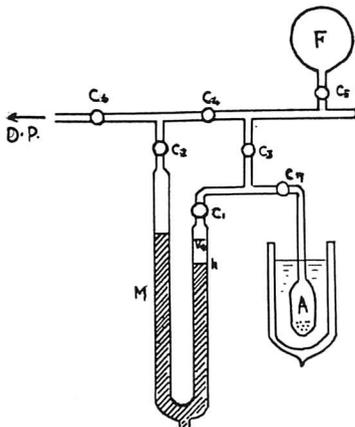
つた試料はガラスフィルターで濾過し、硫酸根がなく  
なるまで洗滌して乾燥して分析をおこない、 $\text{SiO}_2$  お  
よび  $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  を求めて活性化指数<sup>3)</sup>  $(\text{Al}_2\text{O}_3 +$   
 $\text{Fe}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$  を求めた。

**B. 色素吸着**

$10^{-4}\text{mol}$  濃度のメチレンブルーを先述の各条件で活  
性化をおこなつた試料に加えて、その脱色試験をして  
吸着能をしらべた。まず分光光度計によつてメチレン  
ブルー水溶液についての吸光度を求めて濃度-吸光度  
の検量線を作つた。ついでこの  $10^{-4}\text{mol}$  のメチレン  
ブルー水溶液 15 cc に、各試料を 0.1g の場合と 0.3g の  
場合について  $25^\circ\text{C}$  の恒温槽中において共検試験管中  
で1時間廻転させながら吸着させた後、遠心分離器に  
かけて上澄液をとり出して分光光度計によつて色素吸  
着後のメチレンブルー水溶液の濃度を求めてその脱色  
能を求めた。

**C. 比表面積の測定**

さきに活性化した各試料を B. E. T. 装置によつて  
 $0^\circ\text{C}$  で n-ブタンを吸着させて試料 1 g についての比  
表面積を求めた。第2図に吸着装置を示しておく。図



第2図 表面積測定装置略図

中のAは吸着媒を入れる容器で内容積は 50cc ぐらい  
である。Mはマンメーターであり、Fはn-ブタンの貯  
蔵フラスコで容積は 3 l ほどの丸型フラスコである。  
 $V_0$  はマンメーター右管部の h よりコック  $C_1$  までの容  
積である。あらかじめ粉末試料は成錠器で固めて排気  
の際飛散を防ぐようにする。そしてこれら試料を精秤  
したものをA管中に入れてA管を氷を入れたジュワ瓶  
中に浸して内部の温度を  $0^\circ\text{C}$  に保つた。n-ブタンの  
気化温度は  $0^\circ\text{C}$  であるからである。さて  $C_1, C_2, C_3,$   
 $C_4, C_6$  および  $C_7$  のコックを開いて装置内部を  $10^{-4}\text{m}$

mHg 以上の高真空度に保ち、ついで  $C_1, C_2, C_3, C_4,$   
 $C_5$  および  $C_7$  のコックを閉じあらかじめ n-ブタンを  
入れてあつた F の  $C_5$  のコックを開けてガスを  $V_0$  部  
に導入して  $C_5$  を閉じ、 $V_0$  部以外の余分のガスは排除  
して  $V_0$  の容積および圧力  $P_0$  を測定すると  $V_0$  中のガ  
スの mol 数  $W_0$  は室温を  $T$  とすれば

$$W_0 = \frac{P_0 V_0}{RT}$$

ついで  $C_1, C_7$  のコックを開いて n-ブタンガスを吸着  
試料にふれさせて圧の変化が認められなくなつたら、  
その圧  $P$  をよむ。そうすればこのとき吸着しないで気  
相に残っているガスの mol 数を  $W$  とすれば吸着量  
 $v$  は

$$v = W_0 - W$$

同様にして次々と吸着量  $v$  および平衡圧  $P$  を実測して

$$\frac{P}{v(P_s - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v \cdot c} \cdot \frac{P}{P_s}$$

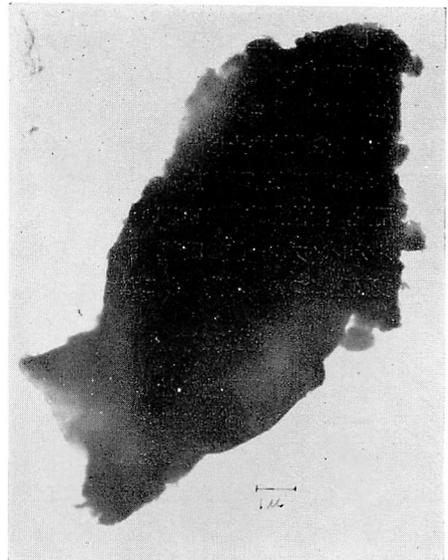
より等温線を求め<sup>4)</sup> これより表面積を求めた。

但し  $P$ : 吸着平衡圧,  $P_s$ : 飽和蒸気圧,  $v$ : 平衡吸  
着量,  $v_m$ : 単分子層で全表面をおおうに要する量,  $c$ :  
常数である。又表面積  $A$  は

$$A = s \times \frac{v_m}{22400} \times 6.02 \times 10^{23} \text{cm}^2 \quad s: \text{吸着ガス 1 分子の占める面積}$$

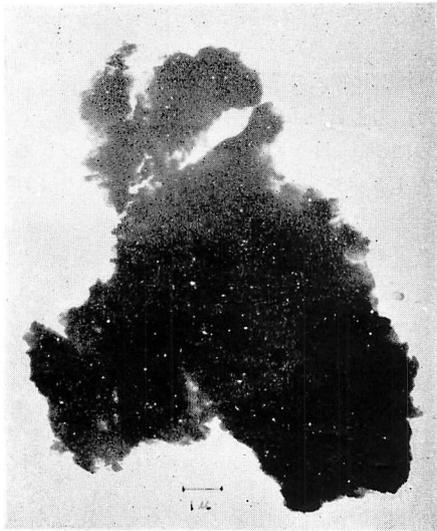
によつて求めるのである。

**D. 電子顕微鏡観察**



第5図 未処理 吉野山粘土

硫酸によつて活性化した粘土が実際どのような型に



第6図 40% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30cc 5hrs 処理物  
吉野山粘土

変つているかをしらべるために、電子顕微鏡による観察をおこなつた。試料はカーボン蒸着させた銅網に微量のせて振盪させて分散させ、日本電子光学製電子顕微鏡で1万倍で観測した。

実験結果および考察

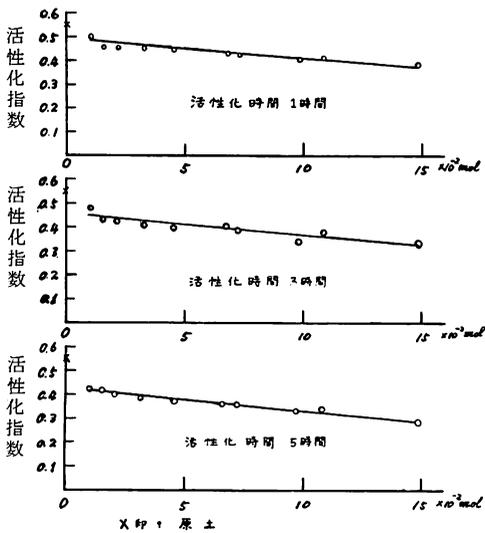
A. 分析値と活性化指数

第1図に示したような方法で30種について活性化をおこない分析したが、その結果を第1表に示した。この表からみると原土ではSiO<sub>2</sub>分は62.17%であるのに対してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分が34.19%であつて、その比は0.550であるが、5%硫酸を20cc加えて1時間反応させると指数は0.500と小さくなり、これによつてもアルミ分や鉄分が酸に溶解されていることが判る。この条件で時間だけを3~5時間延長して反応させた結果、その溶出量は大きくなり、従つて指数は0.480, 0.423と小さくなつてゐる。又同濃度でも30ccの添加量の場合には20ccの場合よりもアルミ分や鉄

第1表 粘土の分析値および活性化指数

処 理 条 件			SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	活 性 化 指 数
硫酸濃度 (%)	硫酸量 (c.c.)	反応時間 (hr)			
—	—	—	62.17	34.19	0.550
5	30	1	63.44	32.16	0.500
5	30	3	69.76	33.48	0.480
5	30	5	69.67	29.47	0.423
5	20	1	67.42	30.34	0.450
5	20	3	69.81	30.36	0.435
5	20	5	70.68	29.68	0.420
10	30	1	69.54	31.64	0.455
10	30	3	66.76	28.70	0.430
10	30	5	72.67	28.99	0.399
10	20	1	67.10	30.33	0.452
10	20	3	70.78	29.09	0.411
10	20	5	73.51	28.37	0.386
20	20	1	70.91	31.34	0.442
20	20	3	72.79	28.97	0.398
20	20	5	76.07	28.29	0.372
20	30	1	72.92	31.35	0.430
20	30	3	70.76	28.44	0.402
20	30	5	72.94	26.55	0.364
30	20	1	69.09	29.36	0.425
30	20	3	73.98	29.41	0.394
30	20	5	74.14	26.69	0.360
30	30	1	71.79	28.93	0.403
30	30	3	73.68	24.75	0.336
30	30	5	72.55	23.94	0.330
40	20	1	71.39	29.62	0.415
40	20	3	73.65	28.57	0.388
40	20	5	76.52	26.70	0.349
40	30	1	71.80	27.64	0.385
40	30	3	76.43	25.76	0.337
40	30	5	77.57	22.26	0.287

分の溶解が大となつて、指数も従つてより小さくなつてゐる。そして5時間反応物では活性化指数も0.420と原土に較べて大部小さくなつてゐる。このようにして使用硫酸の濃度、量および反応時間を増すと共に溶出量がふえて活性化指数は次第に小さくなつていく傾向がみられる。すなわち10%硫酸、30cc、5時間では指数は0.386となり、20%硫酸の同条件では0.364、30%では0.330となり、本実験で最も強い40%の場合



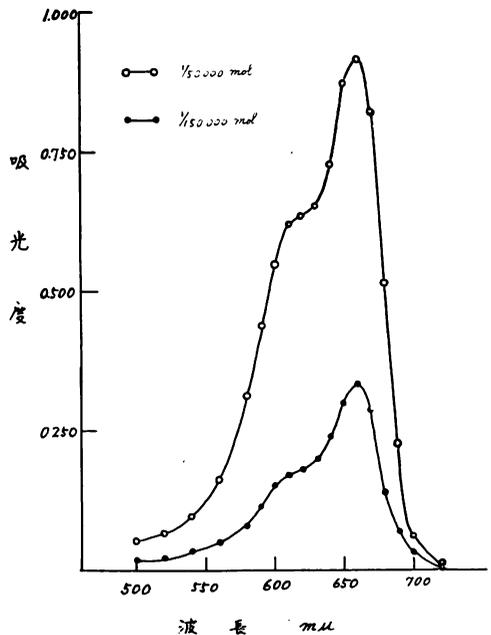
第3図 活性化指数と硫酸濃度

では実に活性化指数は0.287と原土に較べてその値は約半分であり、それだけアルミ分や鉄分が溶解されたことが判る。第3図は硫酸をmolに換算した場合の反応時間と活性化指数との関係を示した。又吉野山粘土は山代白土、糸魚川白土、伊豆白土の原石の活性化

指数がそれぞれ0.248, 0.215, 0.265<sup>5)</sup>に較べてはるかに  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  分が多いのが特徴のように思われる。

B. 活性化粘土の色素吸着

吉野山粘土を先述の各条件で活性化処理をおこなつたものについてメチレンブルーを吸着させて、その脱色能をしらべた。まず分光光度計によつて1/50,000 mol および 1/150,000 mol 濃度のメチレンブルー水溶液の吸収曲線をしらべた結果、第4図にみられるように波長660m $\mu$ で最高の吸光度を示した。それ故、実



第4図 メチレンブルー水溶液の吸収曲線

第2表 メチレンブルー水溶液の濃度と吸光度の関係

吸光度波長 (m $\mu$ )	メチレンブルー水溶液濃度 (mol)				
	1/50,000	1/100,000	1/150,000	1/250,000	1/350,000
500	0.050	0.020	0.017	0.009	—
520	0.058	0.025	0.020	0.010	0.010
540	0.096	0.036	0.030	0.016	0.015
560	0.165	0.052	0.050	0.026	0.016
580	0.313	0.114	0.086	0.049	0.037
600	0.551	0.182	0.155	0.080	0.060
620	0.630	0.224	0.185	0.100	0.073
640	0.770	0.310	0.245	0.130	0.090
650	0.920	0.380	0.300	0.160	0.110
660	0.965	0.470	0.333	0.177	0.124
670	0.870	0.370	0.290	0.153	0.106
680	0.465	0.200	0.145	0.076	0.055
700	0.050	0.027	0.035	0.005	—

験はすべて 660m $\mu$  で測定した。又、第 2 表に示されるようにメチレンブルー水溶液の濃度と吸光度は殆んど直線関係を示して、明らかに Lambert-Beer の法則に従うことが判り、その関係式は

$$y = 4.88x \times 10^4 \quad x: \text{メチレンブルー水溶液の濃度 (mol)}$$

で示される。以上のようにしてメチレンブルー水溶液の基準線を求め得たので、これによつて試料 0.1g を精秤して、これに 1/50,000 mol 濃度のメチレンブルー水溶液 15cc を加えて 25°C で 1 時間廻転させながら、色素を吸着させてその脱色能をしらべ、ついで 0.3g 採取の場合についても測定した。その結果は第 3 表にみられる通りである。これによると 0.1g の試料を採取した場合には、原土では  $0.38 \times 10^{-4}$  mol のメチレンブルーが溶液中に残存しているが 5% 硫酸、20cc、1 時間で処理した場合には  $0.17 \times 10^{-4}$  mol しか残存せずに原土に較べて半分以上減少している。そして酸の濃度、量および反応時間が増加するに従つて色素の試料に吸着される量がふえてきて 10% 硫酸、30cc、5 時間処理物では  $0.10 \times 10^{-4}$  mol、20% 硫酸の同条件では  $0.08 \times 10^{-4}$  mol、そして 30% 硫酸では  $0.05 \times 10^{-4}$  mol、さらに 40% の場合には実に  $0.05 \times 10^{-4}$  mol と殆んど肉眼では色素の存在を認められなくなるほど吸着される。一方試料を 0.3g 採取した場合には、その吸着量

は非常に多く原土でも  $0.079 \times 10^{-4}$  mol 濃度のメチレンブルーが残存するにすぎない。そして 5% 硫酸、20cc、1 時間処理では  $0.027 \times 10^{-4}$  mol で原土の約 1/3 の量に減少している。又これは試料 0.1g の最高活性化条件の場合と殆んど同じ吸着性のあることが判る。そして漸次条件が進むと共にその残液中のメチレンブルーは極度に減少して、特に 40% 硫酸、30cc、5 時間処理では僅かに残液の濃度は  $0.005 \times 10^{-4}$  mol に低下している。このように吉野山粘土を活性化したものは、極めて吸着性に富んでいることが判る。

C. 活性化指数と比表面積

活性化をおこなつた試料を B. E. T. 装置によつてその比表面積を求めた結果を第 4 表および第 5 表に示した。これによると原土では 17.9 m<sup>2</sup>/g の比表面積を与えているが 5% 硫酸、200cc、1 時間処理物では 70.2 m<sup>2</sup>/g と原土に較べて遙かに大きい値を示してゐる。使用量 20cc の場合についてみると 5%、10%、20% および 30% 硫酸については反応時間の長いほど、又濃度の濃い程、その比表面積は大きくなり、特に 30% 硫酸 5 時間処理物では 146.5 m<sup>2</sup>/g の比表面積を示している。しかし 40% の濃い硫酸になると 5 時間処理した試料はその活性化指数が最小であるに反して、逆に 3 時間処理物に較べて比表面積は小さくなつてゐる。そして使用量 20cc の場合では最高値に 30% 硫酸 5 時間処理物である。すなわち活性化指数 0.360 の場合に最大の比表面積を示して、それよりも活性化指数の小さい場合には比表面積も減少していくことがわかる。一

第 3 表 活性化と色素吸着後の溶液濃度

活性化条件	溶液の濃度 (10 <sup>-4</sup> mol)	
	0.1 g	0.3 g
none	0.38	0.079
5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 c.c.	1 hr	0.17
	5 hrs	0.15
	1 hr	0.16
	5 hrs	0.14
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 c.c.	1 hr	0.15
	5 hrs	0.12
	1 hr	0.13
	5 hrs	0.10
20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 c.c.	1 hr	0.13
	5 hrs	0.10
	1 hr	0.11
	5 hrs	0.08
30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 c.c.	1 hr	0.11
	5 hrs	0.07
	1 hr	0.10
	5 hrs	0.05
40% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 c.c.	1 hr	0.10
	5 hrs	0.05
	1 hr	0.06
	5 hrs	0.03

第 4 表 活性化条件と活性化指数および比表面積

硫酸濃度 %	c.c.	時間	活性化指数	比表面積 m <sup>2</sup> /g
5	20	1	0.500	70.2
5	20	3	0.480	78.3
5	20	5	0.423	87.0
10	20	1	0.455	78.5
10	20	3	0.430	86.0
10	20	5	0.399	125.0
20	20	1	0.442	100.0
20	20	3	0.398	130.0
20	20	5	0.372	145.0
30	20	1	0.425	123.0
30	20	3	0.394	136.0
30	20	5	0.360	146.5
40	20	1	0.415	133.0
40	20	3	0.388	139.0
40	20	5	0.349	123.4
none	—	—	0.550	17.9

第5表 活性条件と活性化指数および比表面積

硫酸濃度 %	c.c.	時間	活 性 化 指 数	比表面積 m <sup>2</sup> /g
5	30	1	0.450	80.3
5	30	3	0.435	85.0
5	30	5	0.420	88.0
10	30	1	0.452	80.0
10	30	3	0.411	93.6
10	30	5	0.386	130.0
20	30	1	0.430	117.0
20	30	3	0.402	138.0
20	30	5	0.364	145.0
30	30	1	0.403	135.0
30	30	3	0.336	126.5
30	30	5	0.330	122.4
40	30	1	0.385	137.3
40	30	3	0.337	140.0
40	30	5	0.287	112.0
none	—	—	0.550	17.9

方、使用量 30cc の場合をみると 5%, 10% および 20% 硫酸の場合には処理時間の長いほど、その比表面積も増加して最高 145.0 m<sup>2</sup>/g の比表面積を 20% 5 時間処理物で与えられるが、30% および 40% となると処理時間が長くなると逆に比表面積に減少し 30% の場合 1 時間では 135.0 m<sup>2</sup>/g、5 時間では 122.4 m<sup>2</sup>/g、又 40% 1 時間では 137.3 m<sup>2</sup>/g、5 時間では 112.0 m<sup>2</sup>/g と急激に減少している。又活性化指数との関係を見ると 0.364 で最高の値を示し、それよりも活性化が進むと逆に比表面積も低下していくことが判る。一般に白土類は水分に対していくらか膨潤性を示すものであるから、一般に気孔容積は大きく表面積は小さく計算上では出る<sup>6)</sup> ののであるが、酸濃度が高くなると酸のために試料中のアルミ分や鉄分が相当量溶出されてくるので、そのために細孔の量も減少して、従つて比表面積も減少するものと考えられる。そして色素の吸着親和力の方がはるかに重要な因子であるから、活性化指数の小なるものほど吸着能は大きいと結論し得る。又、吉野山粘土の場合には吸着ガスとして n-ブタンを用いており、一般に用いられる N<sub>2</sub> ガスを吸着させた場合よりも、その比表面積は小さい値を示す。即ち N<sub>2</sub> ガス一分子の占める面積は 17Å<sup>2</sup> であるが、n-ブタンは 32.1Å<sup>2</sup> と約 2 倍であるので極めて小さい毛管部にはガスが浸透されないのである。そして本粘土では活性化指数 0.360 において最大の比表面積を示すことが判り、N<sub>2</sub> ガス使用の場合の活性白土の比表面積 150~300m<sup>2</sup>/g<sup>7)</sup> に較べてその白土としての性能は充分にあることが判明し得た。

## D. 電子顕微鏡観察

本実験で最も過激な活性条件の 40% 硫酸、30cc、5 時間処理物の試料と原土について、電子顕微鏡により 10,000 倍で観察した結果を第 5 図および第 6 図に示した。第 5 図は微粉碎の原土の写真であり、全般的に平面の感じのする無定形物であり、おそらく C 軸方向に湿分を吸着するものであろう。それに較べて第 6 図をみると試料中のアルミ及び鉄分、その他が酸により大部溶解された結果、大部その表面状態が複雑であり、これだけでもその比表面積が原土に較べて遙かに大きくなつてゐることが判明する。

## 結 論

吉野山粘土を硫酸の濃度、使用量、反応時間をかえて 30 種類について活性化をおこなつて化学分析および活性化指数を求め、これとメチレンブルー色素の吸着量、および比表面積の関係について考察した結果

- 1) 使用硫酸量、濃度および反応時間が増すほどアルミや鉄分などの溶出量が大となり、したがつて活性化指数は小となり、本実験の最小値は 0.287 で原土の半分値となつた。
- 2) 色素吸着にメチレンブルー水溶液を用いたが、色素は活性化が進むほど多量に吸着され、試料を多量用いると殆んど全色素が吸着され脱色材として良好なことが判つた。
- 3) B. E. T. 法による比表面積の測定の結果、本粘土においては活性化指数 0.360 において最大値 146.5 m<sup>2</sup>/g の比表面積を得た。そして活性化指数が小となると比表面積も減少していく傾向がある。
- 4) 電子顕微鏡による活性化粘土をみると原土の平面的な感じよりはるかに複雑に表面がなつてゐることが判り、これからも活性白土の特徴が充分窺われる。

終りに本研究は昭和 35 年 12 月日本化学会にて発表したもので、研究費の一部は文部省科学研究費によるものである。又電子顕微鏡については本学医学部佐藤堅教授に厚く感謝するものである。

## 参 考 文 献

- 1) 例えば  
小林・山本：工化誌 37, 415 (1934)  
G. A. Mills, E. R. Boedecker: J. Am. Chem. Soc. 72, 1554 (1950)

- 
- 上原・広川：工化誌 **58**, 175 (1955)
- 2) 小牧：鹿大工紀 **8**, 117 (1959)
- 3) 水谷・坂口：工化誌 **59**, 1398 (1956)
- 4) Brunaver, S., Emmett, P. H., Teller, E.: J. Am. Chem. Soc., **60**, 309 (1938)
- 5) 森田：工化誌 **60**, 981 (1957)
- 6) R. W. Mooney, A. G. Keenan, L. A. Wood: J. Am. Chem. Soc. **74**, 1371 (1952)
- 7) 山中：触媒化学, 日刊工業新聞 (1955)
-