

新素材セピオライト—近くて遠い粘土—

下坂 康哉 (地質調査所名古屋出張所) ・和田 猛郎 (武田薬品工業化成成品研究所)
Koya SHIMOSAKA Takeo WADA

鉱物を学ぶ人々にとっては セピオライト (Sepiolite) の名は耳なれた鉱物かも知れませんが 一般の人々にとっては 全く珍しい名前なのです。

セピオライトは歴史的には 有史以前より死者の目の覆いに使われたり⁽¹⁾ 石鹸のように洗濯に使われたり (アルジェリヤにて)⁽²⁾ 日干しレンガとして住居を提供したり⁽³⁾ 煙草パイプの王様として今も重宝がられている (写真1) 等 結構生活に密着していた鉱物ですが 産地によってその外観が顕しく異っている為に 色々の名前で呼ばれており 全体像が浮び上って来たのは比較的最近の事なのです。

鉱物でありながら 皮のように柔かいものには その外観から mountain leather (山皮) とか “地皮” と呼ばれたり 塊状のもので水に入れると泡の出るものには meerschaum (海泡石) と呼ばれていたりと mountain wood, mountain cork 等と呼ばれる例もありました。従ってセピオライト (Sepiolite) の語源も 「ギリシャ語の Sepia (鳥賊) に由来し 外観鳥賊の甲に類し 且つ水に浮くを以て斯く称す。」⁽⁴⁾ と云ったものです。

鉱物学的にも アタパルジャイト (attapulgite, palygorskite) と共に 整理分類されるようになったのも X線解析によって その構造が明らかにされてからの比較的新しい時期なのです⁽⁵⁾。

結晶構造は 始め同属のアタパルジャイトについて解析され その著者 Bradley⁽⁶⁾ によって推定されている

したが その後 Brauner と Preisinger⁽⁷⁾ によって解析されたものが多くの研究者に支持されています。

セピオライト (Sepiolite) の結晶構造は 図1に示すように 一般粘土に見られるような層状構造とは異なり 滑石 (Talc) に類する葉片が規則的に一つ置きに積み込まれた鹿の子構造を持ち その葉片間に出来た四角い真直なトンネルが 繊維軸に沿って走っていると思えば 大まかな構造が理解できます。近年 とみに電子顕微鏡の解像力が上がり このトンネルを直接眺められるようになりましたし トンネル内の結晶水が抜けた後 このトンネルがひずむ様子も観測されています⁽⁸⁾。これらの構造に関する地道な研究を基に セピオライトはアタパルジャイトと共に 鎖状構造粘土 (Hormite group) として分類されるようになりました。

セピオライトの産状

セピオライトは 大まかには二種類の産状に分けられます。一つはエペボライト型の鉱床として産出する場合であり 他の一つは二次鉱床として産する場合です。

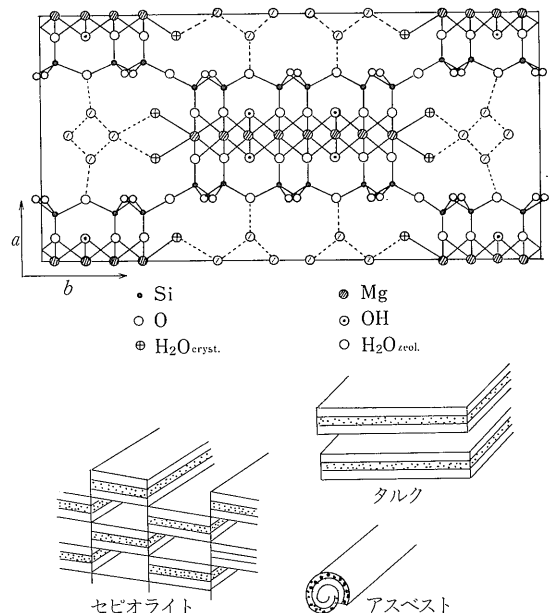


図1 セピオライトの構造

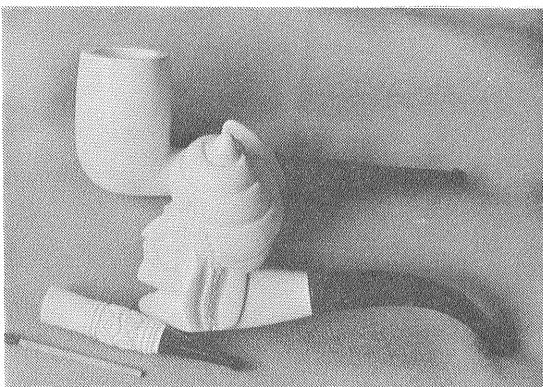


写真1 海泡石のパイプ (トルコ産)

フランスの南部 スペイン モロッコ アルジェリヤ等に産するセピオライトは、第三紀 カレドニヤ紀 ヴリスカン紀のアルプス造山の大褶曲帯に出来た地溝や盆地に形成された内湾での堆積物と思われ、これらの地方での共生鉱物としては ストロントリューム塩鉱物 硼酸塩鉱物 苦土鉱物 燐灰石 石膏等があげられます。

トルコにおけるもの アメリカのネバダにおけるもの 中国の湖南省におけるものも 同じような産出の仕方をしていす。これらの鉱床では写真2のように 一般に水平な層状をなしており 大量に産するので工業的な利用に向いています⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

二次鉱物として産するセピオライトは 筆者らの経験では ドロマイト (Dolomite) 鉱床中のクラックや断層中へ水に溶解した珪酸分が移動して 二次的に結晶化した鉱床で いわゆる mountain leather, mountain cork, mountain wood 状で 繊維が肉眼で観察できる程良く結晶化して産出する場合でした。岐阜県の春日鉱山⁽¹³⁾ 栃木県葛生⁽¹⁴⁾はこの部類に入りますが 工業的に利用するには その規模及び採掘法に難点がある鉱床です。この種の鉱床で工業的な利用を目的として採掘された事のあるのは 韓国 提川郡 (水山面) 及び 中国の河南省程度のものです。この鉱床で産するセピオライトには 母岩としてのドロマイト (Dolomite) —— 品質は良くありませんが —— の他に カルサイト (Calcite) の美しい単結晶や石英が入り込んでいす事が多いようです。

二次鉱物としてのセピオライトは その他 ニッケル鉱山のガーニェライト (Garnierite) 中に Ni-sepiolite として産出する場合⁽¹⁵⁾ 蛇紋岩中や⁽¹⁶⁾ 石灰岩中⁽¹⁷⁾に産する場合などが報告されています。

海嶺近くの海底で セピオライトが見つかったこともありましたが⁽¹⁸⁾が残念ながら標本も見つた事はありません。

セピオライトの生成条件を求める為や 工業的に高純度のセピオライトを合成したいと云う夢の為に 色々の人々によって合成が試みられて来ましたが 今の所 Shifer⁽¹⁹⁾による実験や Wollast⁽²⁰⁾による海水を用いた実験を越える結果は出ておりません。勿論これらの条件下ではとても工業化に至りません。天然のセピオライトには 必ずと云ってよい程 フミン酸 タンニン酸 多価アルコールやこれらのエステル類等 有機物が含まれており 500℃ 前後で加熱処理すると 炭化物で黒っぽく変化します。これらの有機物が セピオライトの生成に何らかの影響を持っているのか 興味のつきない所です。

産状や合成については 大塚先生の総説⁽²¹⁾でくわしく説明されていますので それを御参考下さい。又これら

セピオライトについての化学組成については 表1にまとめておきました。⁽²¹⁾

セピオライトの基本的な性質

セピオライトを工業的な素材として利用しようと思われ人人は セピオライトに直接接する機会を多くもってその性質をじかに把握する事が一番大切かと思ひます。応々にして記録された結果に把われがちですが 筆者らは経験した事を 数式やデータに表われない点についても定性的にでも表現しておき度いと思ひます。

セピオライトは mountain leather と呼ばれるだけあって 非常に柔軟性に富んだ鉱物です。セピオライトのみで紙状にしたものは 折紙が折れるような性質を持っています。この性質は恐らく 結晶構造にトンネルを持っている事 繊維間や繊維内のトンネルに水分子 (結晶水として) を持っている事 図2のように SiO_4 四面体の反転がある事が重なって現われて来た性質なのでしょうが その点を言及した論文は今まで見当りません。しかし 実用上は大へん重要な性質の一つです。

又 セピオライトの硬度は2~2.5程度で 湿らせると爪で簡単に傷がつきますし 比重は2と記録されていますが 見掛の嵩は高く 乾いた塊は水に浮きます。図2の SiO_4 四面体の反転した部分は弱く 劈開は [110] 即ち繊維軸に沿って起り 繊維が裂けて束状になり易い性質なども 手にふれると良く気の付く所です。

セピオライトは結晶構造にトンネルを持っている点では セオライト (Zeolite) に似ていますし 水に分散して懸濁性を保ったり 揺変性や可塑性を示す点では ベントナイト (Bentonite) に似ています。又 水で練った粘土を乾燥すると固まる性質 (乾燥固結性) や 焼成すると固まる性質 (焼結性) を示す点では カオリナイト



写真2 セピオライトの採掘現場 (スペイン)

表 1 セピオライトの化学分析値

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
SiO ₂	53.56	53.17	52.85	52.15	45.82	54.56	52.43	52.70	45.9
Al ₂ O ₃	0.15	0.10	1.03	0.12	—	0.99	7.05	<0.01	
TiO ₂	<0.01	0.01	tr	0.05	0.05	—	—	<0.01	
Fe ₂ O ₃	0.58	0.08	0.04		21.70	1.56	2.24	0.07	
FeO	0.03	0.03	0.01	9.07	0.20	0.88	2.4	<0.01	
NiO	—	—	—	—	—	—	—	6.05	26.7
MnO	<0.01	<0.01	<0.01	0.10	0.17	3.02	tr	<0.01	
CaO	<0.01	0.01	0.51	0.74	0.90	—	—	0.05	
MgO	23.98	24.25	23.74	17.99	12.32	21.72	15.08	19.92	8.5
Na ₂ O	<0.01	<0.01	—	0.18	—	0.01	—	0.57	
K ₂ O	<0.01	0.01	—	0.06	—	0.02	—	0.10	
P ₂ O ₅	<0.01	<0.01	—	<0.01	—	—	—	—	
H ₂ O ⁻	11.12	11.12	12.67	9.08	9.48	7.92	10.48	10.68	} 15.
H ₂ O ⁺	10.56	10.93	9.04	9.01	9.41	9.23	9.45	10.26	
CO ₂	—	—	—	0.81	—	—	—	—	
NH ₃	—	—	—	—	—	—	0.58	—	
Total	99.98	99.71	99.89	99.36	100.05	99.91	99.71	100.40	

(1)Mg-sepiolite, 韓国(下坂ら 1969)

(2)Mg-sepiolite, 新城市八名井(下坂ら 1983)

(3)Mg-sepiolite, 栃木県葛生(今井ら 1966)

(4)Iron-sepiolite, 岐阜県春日鉱山(下坂ら 1976)

(5)Xyloile, Sterzing, Tylor(Caillère 1936)

(6)含Mn-sepiolite, 新潟県赤谷鉱山(今井ら 1967)

(7)Al-sepiolite, Tintinara, S. Australia(Rogers 1956)

(8)Ni-sepiolite, New Caledonia(下坂康哉、林 久人 未公表資料)

(9)Falcondoite, ドミニカ共和国 (G. Springer 1976)

(Kaolinite) に似ています。従って セピオライトは 図3のような吸着性と揺変性と焼結性を三つ合わせ持った粘土であると云えます。類似粘土の性質との比較も含めて やや細かく説明を加えておきます。

A) 吸着性能について

トンネル構造であり ゼオライト様の結晶水を持っているから 当然吸着能があるだろうと色々の研究がなされています。Barrer⁽²²⁾ら Dandy⁽²³⁾らのガスの吸着実験や Shin⁽²⁴⁾ や Alvarez⁽²⁵⁾ のトンネルの大きさ (Channel size) についての考察等々です。

Barrer ら・比表面積 196m²/g~236m²/g

Dandy ら・比表面積 230m²/g~380m²/g

Shin ・Channel size 5.6Å×11.0Å

Alvarez ・Channel size 3.6Å×10.6Å

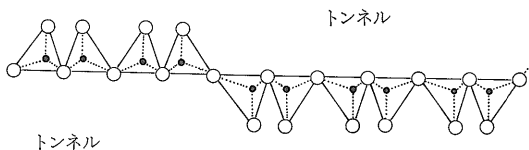


図 2 珪酸四面体の反転構造

しかし 吸着特性を体得する為に 筆者らは あえて BET 法を用いて吸着能を測ってみました。 相対圧が 80%以上になると 平衡に至るまでに長時間を要しますが 丹念に時間をかけて平衡吸着量をとってみました (図4)。 一方では セピオライトの粉末を 水練 押出し成形したペレットについても 水銀圧入法で細孔の分布と累積細孔容積を求めてみました (図5)。

これらの結果をよく見ますと 結晶内のトンネルに基

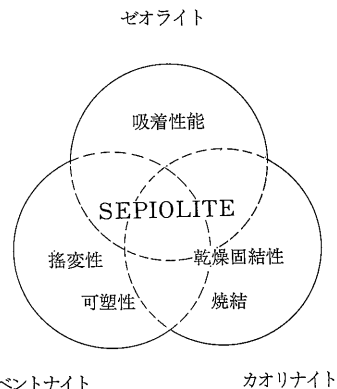


図 3 セピオライトの三特性と類似鉱物

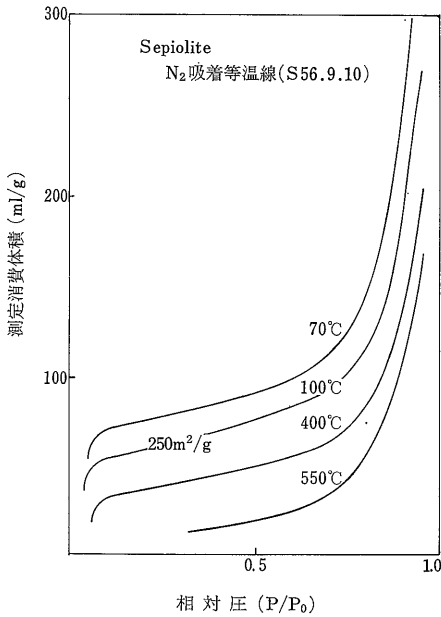


図4 セピオライトの N₂ 吸着等温線

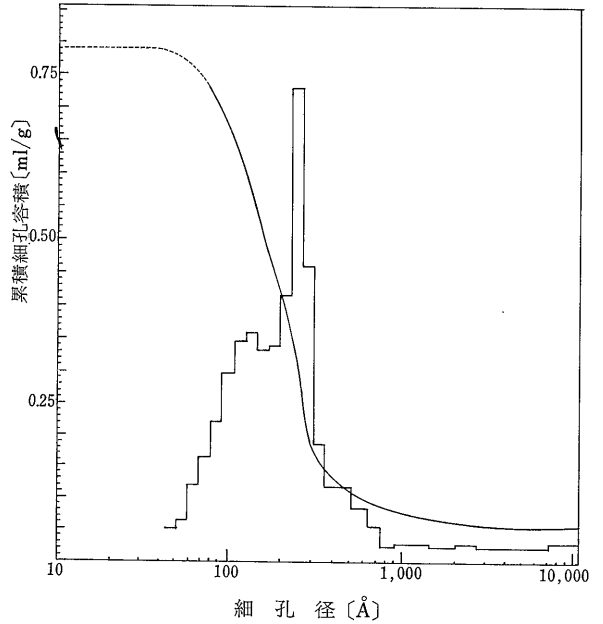


図5 セピオライト ペレットの細孔と細孔容積
(水銀圧入法による)

ずく細孔容積はせいぜい0.1ml/g程度のものでその比表面積は今までに報告されたものとはほぼ同じ約250 m²/g程度の値を持っています。特筆すべきは200Å附近に分布する細孔でこの細孔による細孔容積は0.8 ml/gと大変大きい容量を示します。この領域の細孔はいわゆるトランジショナルポア (transitional pore) と云われる領域のものであってガス状の分子を吸着するマイクロポアとは異なって液状のものを最少径の毛細管現象で吸い上げるような性質を持っています。後に述べますように実用途もこのトランジショナルポアの部分を利用したものがほとんどです。ガスを吸着するマイクロポアの部分は図4のようにだんだん小さくなりますがトランジショナルポアの部分は700°C程度に加熱したものでも大きく変る事はありません。このトランジショナルポアは従って繊維間に出来た空隙による細孔ではないかと推測しています。200Å位の繊維(写真3)によって作られる空隙は往々にして200Å径の細孔であるからです。

写真3程度の細い繊維では繊維表面に出た欠けたトンネルの表面と繊維内にある完全なトンネルによる表面の広さは計算上ではほぼ同じ程度になります⁽²⁶⁾。そしてこのトンネル表面は一様に固体酸性を持っています⁽²⁷⁾。定量的にこの固体酸性を測定された例は見られませんがマヤ文明におけるブルーの顔料がセピオライトと染料で作られていた事が報告されています

し筆者らもニュートラル・レッド (pk=6.8) メチル・レッド (pk=4.8) メチル・イエロー (pk=3.3) ベンジル・アゾディフェニルアミン (pk=1.5) でセピオライトが染色される事や植物染料で染色出来る事を確かめています⁽²⁸⁾。固体酸性を持っている点ではセピオライトはゼオライトばかりでなく酸性白土とも近いのです。それでセピオライトの吸着能について類似鉱物のゼオライトと酸性白土とを共に表2にまとめておきます。

基本的には表2でセピオライトとゼオライトは比較

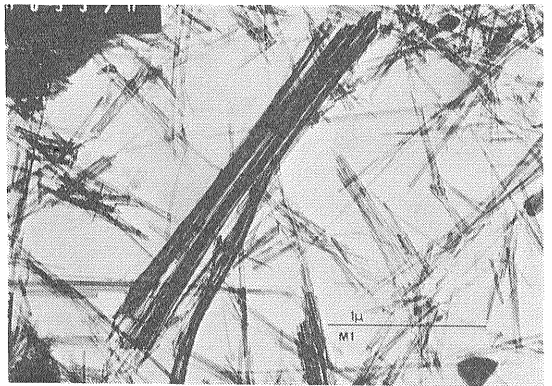


写真3 セピオライトの繊維

表 2 セピオライトと他の吸着剤の比較

	セピオライト	ゼオライト(天然)	活性自土	
組成	珪酸マグネシウム	アルミノ珪酸アルカリ	アルミノ珪酸	
形状	繊維状結晶	三次元結晶	板状結晶くずし	
細孔	一次元トンネル 10.0×3.6Å	三次元籠状 ~4.0Å	二次元層間	
比表面積 m ² /g	200~300	130~169	—	
イオン交換 {	交換量 meq/100g	~20	150~180	20~50
	交換種	Mg ²⁺	Na ⁺ , Ca ²⁺	H ⁺
分子篩性	エタノールアミンの分離	パラフィンの分離	無し	
吸湿性	中	強	弱	
吸水量(%)	80~120	35	25	
吸油量 ml/100g	220~280	—	~100	
固体酸性	有	無→有(イオン交換体)	有	
脱色力	有	無	有	
水分酸性	有	無	無	

できた事になります。もう少し立ち入って二つのトンネルについて考察しておくのも面白いかと思います。シリカゲルやアルミナゲルと異なってどちらも結晶性の規則的なトンネルを持っていますが構造をよく見ますと次のような違いが目について来ます。

i) 真直なトンネルと“くびれ”のあるトンネル
結晶水を除いてトンネルの壁を形成している酸素原子を解析された結晶構造に基づいて描いてみますと

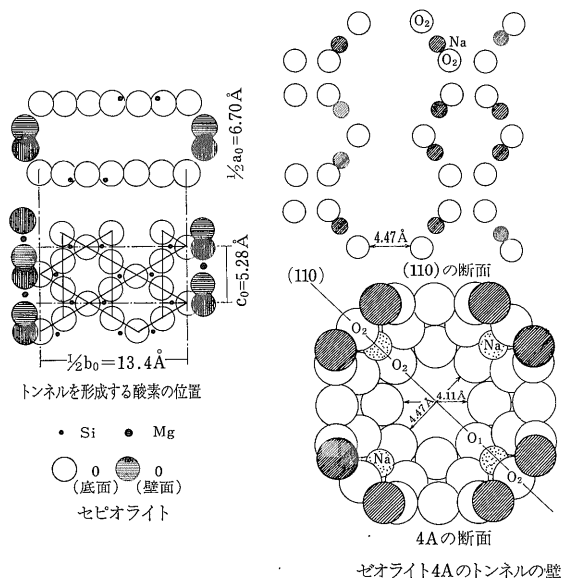


図 6 セピオライトとゼオライト4Aのトンネル

図6になります。図からセピオライトのトンネルは真直なのにゼオライトはくびれを持っているのが一見して解ります。

ii) OHの多いトンネルと酸素の壁のトンネル

セピオライトの結晶構造中のMgに配位したOHやOH₂の位置を見ると全てトンネルの方を向いてプロトン(H)を出しています。トンネルの上下は珪酸四面体の六角形をなすネットの間からMg-OHのプロトンがのぞいていますし横方向からはMg(OH)₂の水分子がトンネル方向にプロトンを出している事になります。一方ゼオライトのトンネルはSiO₄又はAlO₄四面体の酸素で出来たトンネル壁と云う事になります。プロトンはほんのわずかの結晶構造の欠損による程度のものと云えます。

iii) 水だけつまったトンネルと水と陽イオンが入っているトンネル

セピオライトは前述のようにトンネル構成骨格が[Mg₈Si₁₂O₈₀(OH)₄(OH₂)₄]と電荷的にすでにバランスがとれてしまっていてトンネル内は単に水分子が入っていればよいのに対してゼオライトではSiO₄四面体の代りに入ったAlO₄四面体の数だけNa⁺, K⁺, Ca²⁺などの陽イオンが電荷バランスの為に必要であり水分子と共にトンネル内に入っています。従ってゼオライトは一般に大きなイオン交換能を持っていますがセピオライトのイオン交換能は骨格の一部が浸食されたものでありせいぜい25~45meq/100gr⁽⁶⁰⁾程度と小さいのです。これらの差はゼオライトは酸に弱いのに

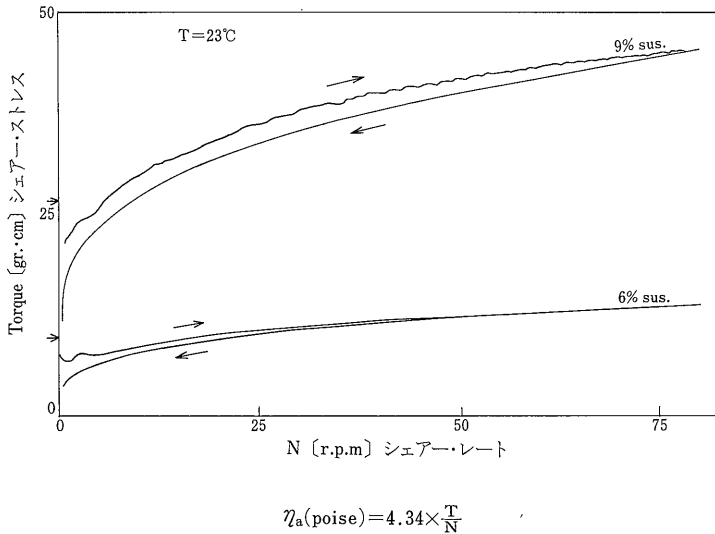


図7 セピオライトの分散液のレオロジー

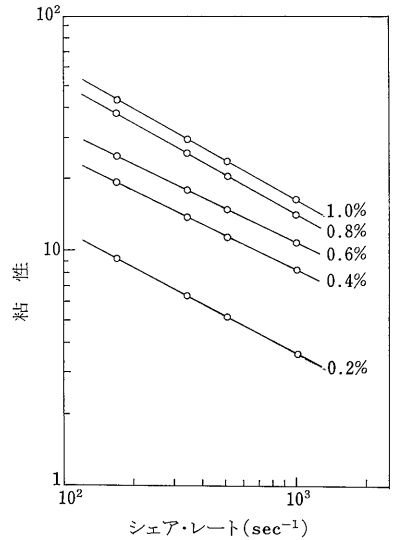


図8 セピオライト分散液のシエアー・レートと粘度⁽³³⁾

対して セピオライトは 時々酸処理実験が行われたり⁽³¹⁾ 酸の中和能力が試験されたりする⁽³²⁾程 酸によって骨格はくづれにくいのです。

このようなトンネルの性質のわづかの差は 次のレオロジーの分野でも 大きな差を生じます。即ち 洗剤のビルダー用のゼオライト スラリーは、ゼオライトが微粒子であるに拘らず ダイラタンシー流となり 輸送中にケーキング等が起りやすく、これを除く為に色々な苦勞がなされていますが、セピオライトは良分散してケーキングを起しませんので、むしろアンチケーキング剤として使われているのです。

B) レオロジー特性

通常 水に粉体を懸濁させた時 水との比重差の大きい分散体程、又粒形が大きいもの程、早く沈降するのでこの沈降の様子から、比重とか、粒度が測れると云う現象を Stokes 法則と云います。しかし セピオライトの分散液では、この法則は成立しません。恐らくセピオライトの繊維の表面に、水分子の多重層が形成され、沈降しないような小さな回転随円体を作っているものと想像されます。このような回転随円体が流動するので、レオロジカルには変った様子を示すものと考えられます。筆者らは、6%と9%のセピオライトの水分散液について、シエアー・レートに対するシエアー・ストレスの関係を測定しました。図7のように典型的なチキソトロピー(揺変性)を示しました。一般に分散系のレオロジー特性については、分散剤、分散媒の種類や濃度測定時の温度の差などによって、その値を再現する

事が難かしいのですが、揺変性を持っている事だけは、すでに知られている事でした⁽³³⁾。即ち、図8の結果のように回転粘度計を用いて、回転子の回転数(シエアー・レート)が上ると、その粘度($\rho = k \frac{T}{N}$ 、シエアー・ストレスをシエアー・レートで割った値)が、だんだん低くなる傾向を示している事で、この勾配の急な程、揺変性が強い事になります。このような揺変性は、何もセピオライトに限った事ではなく、ベントナイト(bentonite)の懸濁液にも見られる事なのですが、不便な事にベントナイトには、イオン交換能がある事、板状構造で層間が延びる膨潤現象を持っている為に、イオン種によって層間が延びたり縮んだりして、この揺変現象が大変複雑になる欠点があります。セピオライトの結晶構造を再び想起して頂くと、セピオライトの構造は、層間が延びようと思っても延びません(膨潤現象は見られない)し、イオン交換容量も少ないので、分散媒の水の液性(例えば溶けたイオン種)による影響は少ない事になります。従って、電解質に影響を受けにくい懸濁材料としての使われ方をしています。試みに、Ca²⁺の存する水と普通の水の中に、種々の濃度でセピオライトを懸濁させて見ますと、図9のようにほとんど差を認めない結果になりました。

懸濁液ではなく、もう少し高濃度になったセピオライトのペースト状のものは、セラミックの成形時に必要な可塑性を示します。揺変性とと同じく、力が加わっている時は流動するが、力が掛らなくなった時は、その時のままの形でとどまっていると云う性質です。この性質を定量的に表わす方法がなく、従って研究論文も見出せて

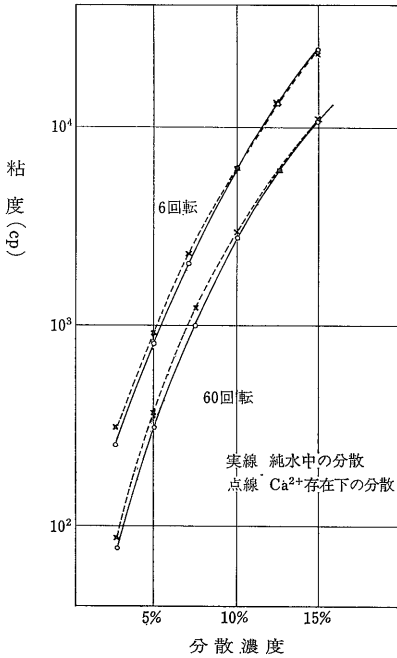


図 9 セピオライトの水分散系の粘度

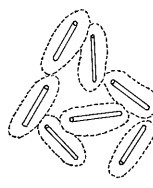
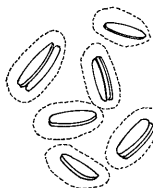
	セピオライト	ベントナイト
外 観	繊維状	板 状
膨 潤 性	無	有
表面電荷	ノニオニック	カチオニック
分散の様子		
イオン交換	10~20meq/100gr	60~90meq/100gr
電解質の影響	受けない	非常に受ける
可 塑 性	有	有
水ガラスによる解膠	無	有

表 3 セピオライトとベントナイト

いません。ベントナイトにも揺変性と同様にこの可塑性がありますが、不思議な事に水ガラスを加えると解膠と呼ばれる現象が現れて非常に流動性を持つようになるのです。セピオライトに水ガラスを加えてもこの解膠現象は起きません。逆に一般に水ガラスは解膠剤として働いただけあってこれに揺変性を持たせる事は大変なのですがセピオライトは数少ない水ガラスの揺変性賦与材であるのです⁽³⁴⁾。

これらレオロジーの関係を定量的に説明することは大変難しいので非常に性質に近いベントナイトとの比較を用いてお茶を濁しておきます(表3)。

C) 乾燥固結性と焼結性について

極く一般の粘土と同じようにセピオライトも又水で練って乾燥するとペースト時に形作られた形状のまま固まる性質を持っています(乾燥固結性)。よく混練されたセピオライトについては繊維がよくからまる為なのか多孔性の割には比較的強固に固まります。又非常に薄く紙状に固結したものは折り紙の出来るような柔軟性を持っていたりします。しかしこの乾燥固結して行く様子を研究された例は見当りません。この様子はセピオライトをセラミックにする製造工程では非常に重要な意味を持っているのですが経験的にどのような可塑性剤やバインダーを加えたら良いかその時の乾燥収縮率はどうかと云う事は話されていても定量

的に表現できなかったり非常に時間が掛って観察できない等の理由でしょうかこの部分の研究論文はほとんど見当りません。実用面では大変働いている性質ですが表現されないでノウハウになってしまう部分です。

乾燥固結されたセピオライトに熱を加えて行きますと最終的にはステアタイト(Steatite)と云うセラミックに焼結します。加熱されて行く時の変化は示差熱天秤や赤外吸収を駆使した研究が見られます⁽⁵⁾⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾⁽²⁶⁾。筆者らも1ml程のサンプルを均一に加熱出来る輻射型の示差熱天秤を用いて加熱変化を測定してみました。その様子を図10に示しておきます。既報とほぼ同じような四つの吸熱ピーク(厳密には五つと思われる)と一つの発熱ピークが現われます。Rautureau⁽⁷⁾らの解釈に従いますと：

- 100℃ 附近の吸熱 セオリティクな水の脱水
- 300℃ 附近の吸熱 半分の結晶水の脱水
- 550℃ 附近の吸熱 残り半分の結晶水の脱水
- 800℃ 附近の吸熱 水酸基の脱水

と云う事になっています。筆者らの経験では300℃の脱水が済むと水に分散する性能がなくなりますし550℃以上ではすでに焼結して形をくずす事はなくメタカオリン相に対応するメタセピオライト相を形成しているものと思っています。830℃では発熱ピークが観察されやや時間がかかりますがステアタイトの結晶相が現われて来ます。筆者らは830℃発熱手前の吸熱は炭酸ガスの脱離700℃附近の吸熱が最後のOHの脱水に基づく吸熱ではないかと推定しています。

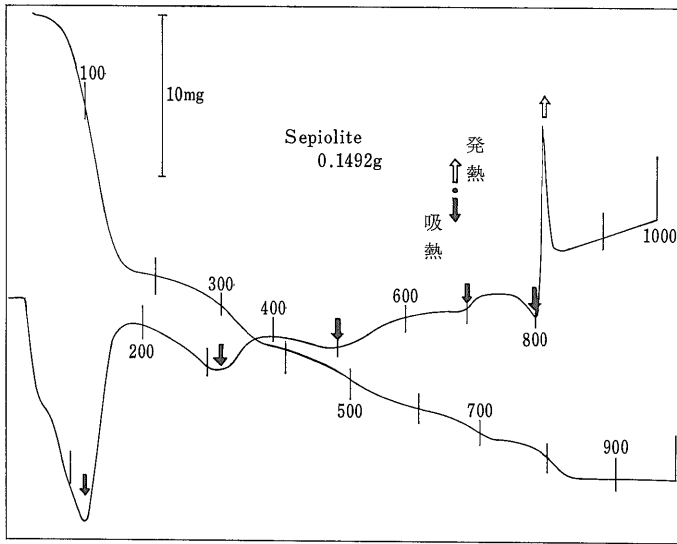


図 10 Sepiolite の示差熱天秤の様子(°C)

このようにセピオライトは 単独で乾燥固結したり 焼結したりする性質を持っていますが 他の酸化物や水酸化物等をも その表面にくっつけて⁽⁸⁷⁾固結したり 焼結したりする性質を持っています。例えば MgO 成分や Al₂O₃ 成分を化学当量に合せて添加し焼結すると フォルステライトやコーゼライトの焼結体が比較的簡単に得られます⁽⁸⁸⁾。又不純物の少ないセピオライトを使って粒度を調節した粉体を上手に使いますと 多孔性セラミックの製造も出来ます。

さて 一通りの基本性質の紹介が終わったところで これらの性質が実際面でどのように応用されているか 又逆に 生活の知恵として使われている用途から性質を見る事はできないか 数ある用途の中より 適当に選

んで説明を加えておきたいと思います。とりあえずは先述の特性毎に分けて説明を進めますが 実際には吸着性なら吸着性のみ一つ使われている事は少なく 三つの性質の組み合わせられた所で利用されている事が多いです。

A) 主として吸着性を利用した用途

三十万トン/年もの採掘されているセピオライトが 一番量多く消費されている用途は ペット・リッターや床の油取り ドライヤーとしての用途です。原石を加熱破砕し粒度を整えただけですが これは先に述べたトランジショナル・ポアーを利用した用途です。図11のように セピオライトのトランジショナル・ポアーの細孔容積は 他に比類を見ない程大きなものです。毛細管の最も細い単位のものですから ペットの尿の臭は 尿の

水分と共にセピオライトのポアーに吸い取られ水分のみは早く乾燥して 動物臭は外に出さないのでしょう。ペットが幾度も同じセピオライトの上で排泄するので利用され出したものと思えます。日本では 天然ゼオライトがこれらの用途に進出していますが 図11を見ても分かるように 最良質の天然ゼオライトですら半分にも満たない細孔容量しか持っておりません。さらに相対湿度10%の低湿度でも ゼオライトは空気中の水分を吸ってしまいますので本当に働く細孔容積は さらに少なくなってしまうのです(セピオライトの約1/2)。セピオライトは このように不用になった水や油等液状のものを吸い取るのに最も好ましい材料なのです⁽⁸⁹⁾が シリカゲル粒子のように 水や油に出逢った時に割れて粉化する心配もありませんし 酸やアルカリや油に対して

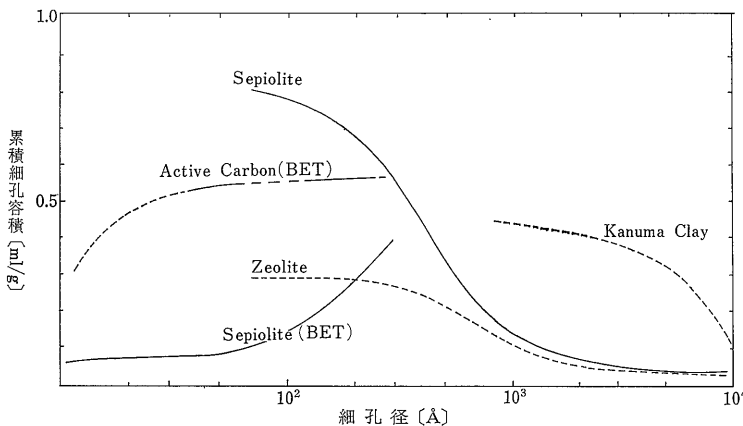


図 11 種々の吸着剤の細孔の大きさとその容量

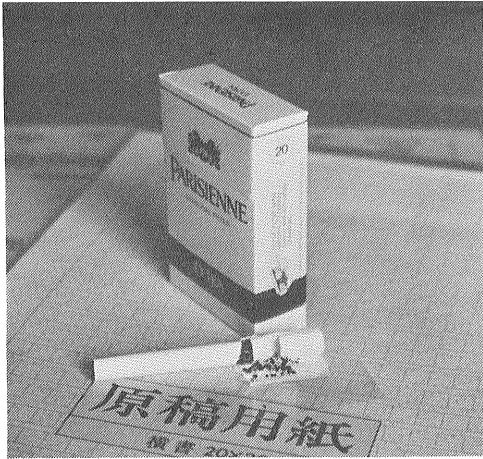


写真 4 海泡石を使ったシガレットフィルター

も細孔容積が変化する事がない。さらに耐熱性がある等の特徴を持っていますから 工場や作業場の床のよごれ取りや 原子力廃棄物の処理用材料⁽⁴⁰⁾としても利用されているのです。

セピオライトのトンネルの表面の性質 その親水性を利用してジェット機燃料中のわづかの水分の除去が“クレー汙過”の名前でなされています。

日本タバコ会社のシガレットフィルターは アセテートと活性炭の組合せがほとんどなのですが 輸入タバコの中には “パリジェンヌ (Parisienne)” (写真4) のように 活性炭とセピオライトがアセテートの中に組み込まれて利用されています。この組合せによってチャコール臭が除去されると聞いていますが 恐らくはトルコ海泡石 (Meerschaum) のパイプからの連想によるものと思われまます。タバコを吸った後のセピオライトはとにかく真茶色に変色してしまっています。

ABC 触媒 (Aspharten Bottom Clacking catalysis)⁽⁴¹⁾ 油の脱色 ノーカーボン紙の発色助材等の用途は トランジショナル・ポアーと表面酸性が利用されたのですがペレットにしたり 紙に抄く等の加工の所では セピオライトのレオロジカルな性質と固結性が利用されているわけで どうしてもセピオライトでなくてはならないのです。

筆者らは このトランジショナル・ポアーに水や油を吸着させる用途以外に あらかじめ他の物質を入れて セピオライトに特別な機能を与える試みをしています。

例えば セピオライトの粉末と 硫黄の粉末をよく混合して成形し これを 120℃ 以上に加熱しますと このトランジショナル・ポアーにも 結晶内のトンネルにも硫黄が入り込んでしまって 新しい包接化合物のような

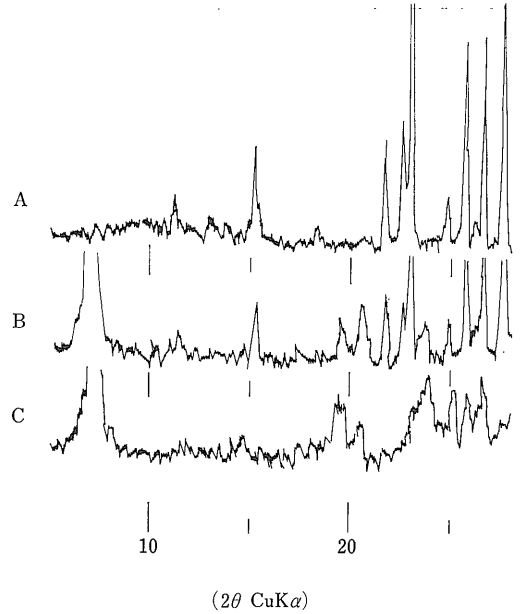


図 12 硫黄とセピオライトの複合体ができる様子 (X線回折図より)

- A : 硫黄
- B : 硫黄とセピオライトの混合物
- C : 硫黄とセピオライトの複合体

ものが出来まます⁽⁴²⁾。混合成形時には 硫黄とセピオライトの X線回折線を示していたものが 単に加熱するのみで 硫黄の回折線は消えて セピオライトのみに変わってしまいます (図12)。中に入った硫黄は二硫化炭素に溶かせたり 焼いたりして その量を確める事が出来まます。ほぼ細孔容量分の硫黄が入ります。入り込んだ硫黄には 一部分二硫化炭素に不溶な いわゆる不溶性硫黄が出来る事も判りましたので ゴムの加硫を試みましたが タイヤ用の高加硫には余り効果を示しませんでした。セピオライトは 単独でもゴム用のホワイトカーボンより大きい吸油量を持っているのですから ゴムの分野で新しい用途が開けても不思議ではないと思われまます⁽⁴³⁾。硫黄の入ったセピオライトを水に分散させると “湯の花” 状の白い分散体を得られますので 浴用剤にでも利用するの面白いと思われまます。

上記のような包接化の現象を利用して セピオライトの孔内の表面を芳香族アミンで改質し ホルマリンやアセトアルデヒド等の低級アルデヒドの除去剤も開発されています⁽⁴⁴⁾。15ppm のホルマリン濃度の環境下で飼育されたラット 220 匹中 44%のラットが発癌した事実もあり⁽⁴⁵⁾ 早急に低級アルデヒドの除去剤が要望されました。今までにも除去剤は開発されていましたが

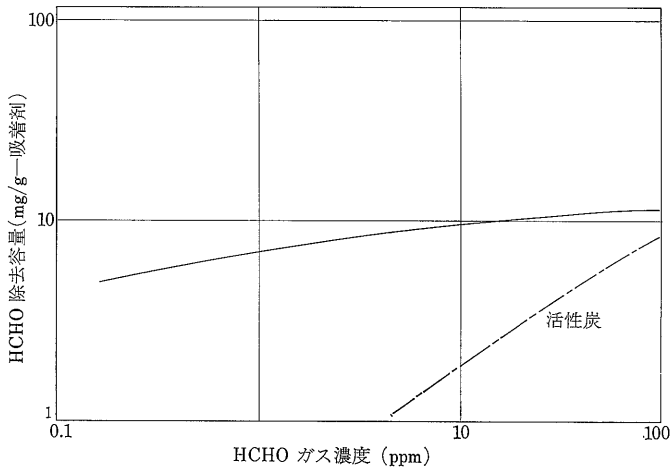


図 13
ホルマリンの吸着平衡図

低濃度のアルデヒドと水蒸気とが共存する（ほとんどの場合 このような環境下にあるのですが…）場合に除去できるものはありませんでした。図13のホルマリン吸着平衡図は 芳香族アミンで修飾されたセピオライトを用いた時のもので 低濃度 高湿度下で役立つ事を示しています。

この除去剤は セピオライトの可塑性を利用して押し成型されて 適当な粒度のペレットに仕上げられて 空気精浄機のフィルター材料として用いられています。

なお セピオライトを工業的に吸着剤として利用する時に 水やヘキサンを粒状のセピオライトに吸蔵させ 雫が落ちなくなった時の量を測定して それぞれをフォード法と ウェスチングハウス法と云って規格値が示されていますが 本来は図11のように 水銀圧入法でトランジショナル・ポアーの径の分布と細孔容積を示すのが良心的な規格なのでしょう。

B) 主としてレオロジーを利用した用途

セピオライトを分散させた時のレオロジカルな特性をうまく利用している例は ボーリング用泥水としては ないかと思われまます。切削くずの懸濁液による除去 切削部の冷却 比重調節剤の懸濁などには 通常 ヘクトライト(Hectorite)や モンモロロナイト(Montmorillonite) 主成分とするベントナイト(Bentonite)などのスメクタイト(Smectite)系の粘土を 水に分散して用いられるのですが 海水を用いた泥水や 地熱発電用のボーリング等電解質の多い条件下でのボーリングや高温高圧下で安定な泥水の必要な場合は セピオライトが選択的に使われます⁽⁴⁶⁾。

これは セピオライトを分散させたスラリーが 下記の四つの特徴を持っているからです。即ち

1. 電解質の影響が少ない

2. 高温でのゲル安定性
3. 高いゲル・ストレングス
4. 耐シェアー安定性

によるもので 海水を用いた泥水ばかりではなく 南カルフォルニアのインペリアル・バレー (Imperial valley) でのボーリングの実績では 400°F 以上の温度でもスラリーは安定であったと書かれています。唯セピオライトをベースにした泥水は ベントナイト系の粘土をベースにした泥水に比べて ボーリング孔壁の泥壁が厚くならないと云われています。これは 孔壁にクラックが入った時 逸泥しやすい欠点ですが 実際には何らかの工夫がなされているのでしょう。又 セピオライトは熱水下に置かれた時に 結晶構造の変異が見られると云う報告もありますが⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾ 地熱用のボーリング泥として使われた実績はこの分野では大きくものを云います。

分散系における揺変性と云う性質は 塗料や接着剤の“だれ止め”や“厚塗り”と云った用途に利用されますが モルタル吹付やマグネシヤ吹付(炉の補修用)には すぐれた揺変剤が見つかっていませんでした セメント材中の Ca^{2+} , Mg^{2+} の影響で粘度が上り 水で薄めないとうまく吹付けられませし 薄いスラリーを用いると亀裂の原因になると云う事で使えないのでした。セピオライトを用いる事によって 電解質の影響もなく薄めて用いる必要がなくなったのです。又 炉の補修の場合は セピオライトの焼結性も同時に利用しているわけで 補修部の焼結亀裂も防げたのです。

少し変わった用途として段ボールの製造時の板紙をはり合せる 澱粉糊の粘度調節剤としての用途があります⁽⁵⁰⁾。

段ボール製造工程では 図14のように澱粉糊を循環使用しますが コールゲーターや 循環系内で強い剪断力

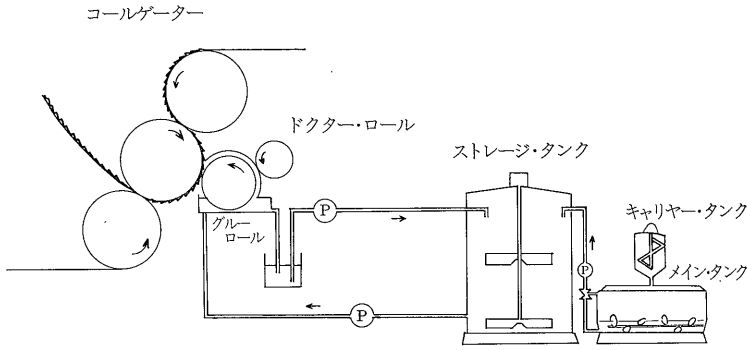


図 14
ダンボール製造工程における
澱粉糊の循環の様子

が掛って 糊の粘性が低下して来ます。これにセピオライトを加えておきますと 循環時間と共に剪断力が掛って増粘して来ますから 澱粉糊の粘度が長時間一定に保たれます。この様子を段ボール製造時の状態に合せたモデル実験で確かめてみますと 図15の結果になりました。系内に働く剪断力の強さを このモデルでは攪拌と云う操作で行いました。やや粘性は高いが 長時間安定している様は図16の一番上部の線が証明しています。澱粉糊の粘度が一定であると云う事は グルーロールに登る糊料が安定すると云う事であり しかも揺変性があると云う事は 波板部に図16のように糊が厚く接

点が小さく付くと云う事を表わしており ひいては段ボールのピン強度(接着強さを示す)や圧縮強度の好結果につながると云ったものです。この用途では セピオライトの乾燥固結性も使われているのでしう 澱粉使用量も少なくなったのです。

C) 主に固結性、焼結性を利用した用途

いわゆる 山皮 (mountain leather) と呼ばれる セピオライトは 水中でよく攪拌しますと 均一に分散してペースト状の高粘度な懸濁液を形成します。この懸濁液を網上にのせて ゆるく揺りますと 均一な厚さのペースト膜状物になります。これを減圧沝過 乾燥しますと 全く糊料なしでも自前で固結して紙状になります。この紙は前述のように 鉱物質でありながら折紙が出来ると云う特徴があります。これこそ不燃の紙だと意気込みましたが 単独素材では湿式強度が弱く 沝水性も悪くて工業的に連続抄紙する事は不可能でした。しかし 板状の薄片を持つパーミキュライト (Vermiculite)⁽⁵¹⁾ や ガラス繊維 ロックウール セラミック織

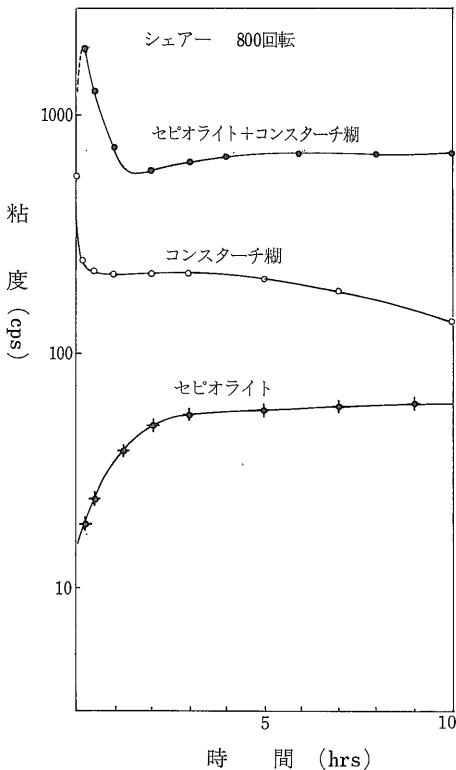


図 15 澱粉糊の粘度の安定の様子

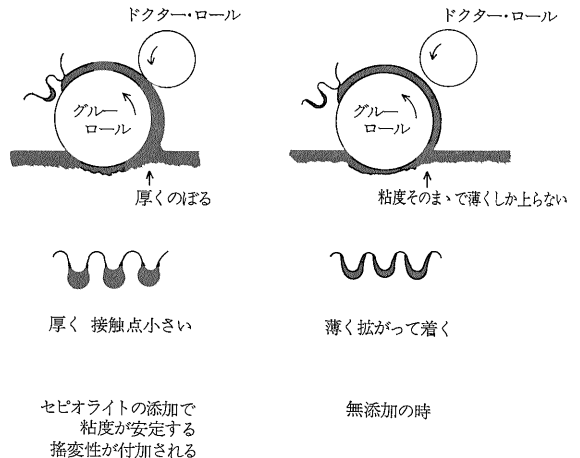


図 16 セピオライトが添加された時の糊の様子

維等の無機人工繊維⁽⁵²⁾ 又はチタン酸カリなどの結晶性の繊維質と組合させる事によって セピオライト分散液の湿式強度の弱い性質や 汚水性の悪い欠点をおぎなう一方 これらの無機質が水に分散しにくいのを セピオライトの懸濁性がおぎなってパルプ状に仕上げ 工業的に抄紙できるようになりました。

乾燥後の紙では セピオライトは これら無機質の固結剤としての働きをしているのです。工業的な抄紙の初期は 長網抄造機を用いての厚ものの紙でしたが 今では 0.5 mm 厚以下の薄紙も抄造できるようになっています⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾。

一方長網を用いる技術は そのまま天井材や壁板としてのロックウール板になっています⁽⁵⁵⁾⁽⁵⁶⁾が いづれも人工鉱物繊維とセピオライトでシートを作ろうと云う特許が基盤となっています。通常 これらの天井材に用いられるセピオライトの繊維長は せいぜい $10\mu\text{m}$ 以下の短いものなのですが ロックウール単身の板よりは強度が増えますのは 表面が酸化物の鉱物繊維にセピオライトが付着し からまって固結しているものと考えられます。これらシート類中でのセピオライトは 最終的には固結剤として働いているのですが 抄造の製造の過程では 懸濁性を利用したパルプ化作用 電解質に影響されない揺変作用 澱粉糊の粘度安定化 微粉も逃さない吸着作用等のレオロジカルな性質や吸着作用が広く応用されている事になります。

これらの紙や板は 燃えない 燃えにくいと云う事やセピオライトと云う粘土質で固めていると云う事で セラミック基板 壁紙 クッションフロアの底打ち紙

育苗床用の覆土紙⁽⁵⁷⁾ 種子を抄き込んだ紙⁽⁵⁸⁾など 色々の機能を発揮しています。

抄造法でシート状のものが出来るのなら セピオライトのレオロジー特性をうまく利用すれば 押し出し法でシートの組合せたハニコム状のものが製造できるのではないかと思わせます。セピオライトは HEC (ヒドロキシ・エチルセルロース) と PEO (ポリエチレンオキシド) を添加する事によって 押し出し可能な可塑性と潤滑性が生じて来ますし 乾燥しますと比較的しまった固結体が得られます。

従って 活性炭やゼオライトなどの吸着剤をセピオライトで押し出し法 加圧法 回転法などの成形法を用いて ペレット状や球状等に成形して 乾燥 焼結などしますと 吸着性を落さない固結体が得られます⁽⁵⁹⁾。

活性炭やゼオライトはマイクロポアを持った吸着剤なのですが これをトランジショナル・ポアを持ったセピオライトで固めるのですから 吸着能が落ちないのは当然と云へば当然かも知れません。

筆者らはセピオライトを用いて 活性炭をハニコム状に押し出し 乾燥 焼結して一種のセラミック・ハニコムを作りました。当然セピオライト自身もハニコム状に押し出す事ができますし $550^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$ に加熱すると メタセピオライトのハニコムに仕上がります。面白いのは

このハニコムが急熱・急冷しても 熱ショックで割れないのです。恐らく 高細孔容積によるものと思われれます。ここでは 鉄分の少ないニュージーランド・カオリンとセピオライトを $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ になるように調合して ハニコム状に押し出して焼結し コージェライト・セラミックを作ってみました。こうする事によってハニコムの強度も増しますし さらに熱ショックに強くなるからです。写真5は セピオライトを用いてコージェライト組成にしたセラミック・ハニコムと活性炭を固めたハニコムです⁽⁶⁰⁾。活性炭・ハニコムについては 窒素気流中で焼結セラミック化したものです。

おわりに

セピオライトについては 最近 Singer A. and Galan E. 編集の “Palygorskite-Sepiolite; Occurrence, Genesis and Uses” (1984年) や 大塚先生の粘土学会での講演を基にした “セピオライトの最近の諸問題” (1984年) などが相次いで出版されました。恐らくそれだけ多くセピオライトが使われるようになったのではないかと思っています。これらの本と重複する所があるとは思いますが 使う側にとってセピオライトを眺めて見ましたし 違った観点からの結果も収録してみたつもりです。何かの参考にでもして頂ければ 筆者らにとって



写真5 セピオライトを用いた活性炭・ハニコムとコージェライト・ハニコム

全く喜ばしい事なのです。偶然セピオライトに出会い興味を持ち 長年手に触れ こねまわして すっかり虜になっていますが セピオライトがこうして欲しいと訴えている所が解かるまで 勉強してみたいと思っています。

参考文献

- (1) R. H. S. Robertson (1957) Chem. & Industry, 16, 1492.
- (2) The Condensed Chemical Dictionary (5 Edt), p. 690, Maruzen Asian Edition
- (3) Tanganyika Meerschaum Corporation Idt, "Meerschaum"
- (4) 木下亀城: "鉱物学名辞典" 風間書店
- (5) J. L. Martin-Vivaldi & P. P. Hach-Ali (1970) Differential Thermal Analysis, vol. 1, 553, A. P.
- (6) W. F. Bradley (1940) Am. Mineralogist, 25, 405.
- (7) A. Preisinger (1959) 6th Conf. of Clay & Clay Minerals
- (8) M. Rautureau & A. Mifsud (1977) Clay Minerals, 12, 309.
- (9) E. Galan & A. Ferrero (1982) Clays & Clay Minerals, 30, 191-199.
- (10) J. L. Post (1978) Clays & Clay Minerals, 26, 58-64.
- (11) K. G. Papke (1972) Clays & Clay Minerals, 20, 211.
- (12) Zhang Renjun & Yang Zhengqiang (1985) 8th Intern. Clay Conf. Denver.
- (13) 下坂, 川野 (1967) 講演要旨 鉱物雑 8, 346.
- (14) 今井, 大塚 (1966) 粘土科学, 6, 30-40.
- (15) H. Hayashi, T. Nishiyama (1980) Clay Science, 5, 245-256.
- (16) 村岡・湊・高野・岡本 (1958) 鉱物学雑誌, 3, 381-387, 中井・皆川・吉永 (1984) 粘土科学, 24, 12. S. Caillère (1936) Franc Mine. 59, 163-326.
- (17) 明治大学地底研究部, 立石鐘乳洞探見, 週間読売
- (18) F. A. Bowles, E. A. Angino, J. W. Hösterman, K. Golle; Earth of Planetary Science, letter.
- (19) B. Shiffert (1962) Service de la Carte geologie que a' Alsace et de Lorraine
- (20) Wollast, Mackenzie, Bricker (1968) Am. Mineralogist, 53, 1645-1662.
- (21) 大塚 (1984) 粘土科学, 24, 137. 下坂・川野 (1969) 粘土科学, 9, 10-18. 下坂ら (1983) 三鉱学会講演要旨 今井・大塚・中村・井上 (1966) 粘土科学6, 30-40. K. Shimosaka, M. Kawano, T. Sudo (1976) Clay Sci., 5, 31-41. S. Caillere, S. Henin (1961) Clay Minerals, 325-342. N. Imai, R. Otsuka, T. Nakamura (1967) 岩鉱 57, 39-56. L. E. R. Rogers, et al (1956) J. Soil Sci., 7, 177-184 G. Springer (1976) Can. Mineralogist, 14, 407-409.
- (22) R. M. Barrer, N. Mackenzie (1954) J. Chem. Phys. 58, 560-572.
- (23) J. M. Serratos (1978) Intern. Clay Conf. 99. A. J. Dandy (1968) J. Phys. Chem. 72, 334-339.
- (24) 新化学工業資料 (1983) 17, 181-201.
- (25) A. Alvarez (1984) Palygorskite-Sepiolite; Occurrence, Genesis and Uses, 253-287.
- (26) C. J. Serna, G. E. Vanscoyoc (1978) Intern. Clay Conf. 197-206.
- (27) A. Corma, J. Perez-Pariente, V. Fornes, A. Mifsud (1984) Clay Minerals, 19, 673-676.
- (28) H. von Olphen (1966) Science, 154, 645-646.
- (29) 和田, 特開 昭50-5281
- (30) W. F. Bradley (1940) Am. Mineralogist, 25, 405.
- (31) N. Abdul-Latif, C. E. Weaver. (1969) Clays & Clay Minerals, 17, 169-178. F. Roderiguez et al (1981) Clay Minerals, 16, 315-323. 下坂ら (1973) 粘土科学, 13, 113-122.
- (32) N. Mutch, Jou (1936) Brit. Med. Journal, 143-148.
- (33) 下坂・古賀 (1975) 須藤教授退官記念論文集, 134.
- (34) 橋本・岡田, 特開 昭53-112924, 特開 昭53-113195
- (35) H. Hayashi, R. Otsuka, N. Imai (1969) Am. Mineral., 53, 1613.
- (36) N. Imai, R. Otsuka, H. Hayashi (1969) Proc. International Conf. 1, 99.
- (37) 和田, 特開 昭52-32891
- (38) 和田, 特開 昭54-7411
- (39) エードプラス技術資料 101
- (40) Berge Nucleaire S. A. Report.
- (41) 中村ら, 特公 昭55-95598
- (42) 和田, 特願 昭57-230726
- (43) エードプラス技術資料 301 "エードプラスR"
- (44) 和田ら, 特開 昭60-0132645, 武田, 技術資料 "アルデナイト"
- (45) 高野・斎藤・安岡, 光沢 (1981) "公害と対策" 17, 1109
- (46) L. L. Carney, R. I. meyer; Soc. of Petroleum Engineers of AIME J. K. Bannermann, N. Davis; "Thermogel Report."
- (47) N. Güven, L. L. Carney (1979) Clays & Clay Minerals, 27, 253.
- (48) D. C. Golden, J. B. Dixon, H. Shadfan, L. A. Kippenberger (1985) Clays & Clay Minerals, 33, 44.
- (49) 古賀, 粘土科学討論会 (23回) p. 63
- (50) エードプラス技術資料 202
- (51) 和田, 特公 昭56-6388
- (52) 和田, 特公 昭57-58480
- (53) 和田・上条, 特開 昭60-33250
- (54) 和田, エードプラス紙, 技術資料
- (55) 小嶋, 特開 昭56-37267
- (56) 大野, 特開 昭57-47751
- (57) 和田, 上条, 出願中
- (58) 和田, 特開 昭53-130108
- (59) 和田, 特開 昭50-40494
- (60) 和田, 特開 昭55-37748