

《解説》

天然ゼオライトからの合成ゼオライト
への変換

龍谷大学理工学部 後藤義昭

1. はじめに

我国にはゼオライトとしてクリノプロクロライト岩 (clinoptilolite rock), モルデナイト岩 (mordenite rock), アナルサイト岩 (analcite rock) が各地で多量に産出する。特に前者の両ゼオライト岩は安価な資源としての有用性から工業用, 農業用として利用されているが, 合成ゼオライトの場合と比較すると利用面が限定されているのが現状である。またアナルサイト岩は現在用途がなく未利用の状態である。これは不純物の存在のため, その特性値が低いこと, またゼオライトの構造が3種類に限られることが原因である。そこでゼオライト岩を改質し, その特性の向上がなされるならば, 用途はさらに広がることが期待される。Utada, Minato (1969)¹⁾ は低温常圧下においてNaOH溶液中のクリノプロクロライト岩のゼオライトPへの変換を報告している。また, 根岸, 中村(1970)²⁾ はクリノプロクロライト岩が, 宮田, 加藤(1970)³⁾ はモルデナイト岩もNaOHとNaClの混合溶液からゼオライトXが生成, Robson and Riley (1971)⁴⁾ はフォージャサイトへの変換することを述べている。これらの研究はゼオライト岩の特性を上げることに関与すると考えられる。すなわち, ゼオライトの4つの特性(吸着能, 陽イオン交換能, 分子ふるい, 触媒)をそれぞれかあるいは複数の特性値においてより発揮するゼオライトになることである。そこで著者は上記のような簡単な処理を施すことによるゼオライト岩の改質を検討した。この改質は特性の高い合成ゼオライトへ変換することを意味する。これに関する研究は天然の生成, 変質, ゼオライトの結晶化機構, 特に出発試料ゼオライトの構造に支配されるかどうかについての問題点にも示唆すると考えられる。本稿では合成ゼオライトへの変換に関する著者の研究をまとめて報告する。改質という意味ではさらに不純物の除去により天然ゼオライトの特性を上げることもある。これに関しても, この実験で成し遂げられる。

2. ゼオライト岩試料と実験方法

出発原料となるゼオライト岩の化学組成や鉱物組成によって生成するゼオライトの種類およびその生成条件が異なることが考えられる。そこで本研究ではゼオライト岩2種を用意し, すべての実験に使用した。用いたゼオライト岩はクリノプロクロライト岩が秋田県二ツ井産, モルデナイト岩が宮城県白沢産のものである。2試料の化学組成を表1に示す。両者とも高シリカな試料であり, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 値はクリノプロクロライト岩が11.6, モルデナイト岩が10.4である。またアルカリ元素としてクリノプロクロライト岩は K_2O が, モルデナイト岩は Na_2O が多いのが特徴的である。また鉱物組成を表2に示す。試料中の鉱物組成, 特にゼオライトの含有量を正確に決定するのはむずかしい。天然試料中のゼオライト含有量を明記したものが少ないのが現状である。本研究では2試料間の違いを検討するため, CO_2 吸着法とX線強度法の併用^{5,6)}により求めた。秋田県二ツ井産試料はゼオライトとしてクリノプロクロライトを

表1 ゼオライト岩の化学組成

	1	2
SiO_2	66.75	69.60
Al_2O_3	9.73	11.42
TiO_2	0.16	0.26
Fe_2O_3	0.74	0.61
CaO	0.78	1.34
MgO	0.93	0.32
MnO	non.	0.05
Na_2O	1.45	2.99
K_2O	3.74	1.34
H_2O (+)	6.55	6.41
H_2O (-)	7.75	5.25
P_2O_5	0.01	0.02
Total	98.59	99.61

1: クリノプロクロライト岩(秋田県二ツ井)

2: モルデナイト岩(宮城県白沢)

表2 ゼオライト岩の鉱物組成

クリノプチロライト岩 (秋田県二ツ井)		
鉱物	化学式	wt (%)
クリノプチロライト	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	69
石英	SiO_2	1
クリストバライト	SiO_2	5
長石	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	8
雲母		2
非晶質		15
モルデナイト岩 (宮城県白沢)		
モルデナイト	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	64
石英	SiO_2	8
長石	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	3
雲母		1
非晶質		24

(分析: 鳥居)

69% 含み、宮城県白沢産試料はモルデナイトが64%と他の産地に比較しゼオライト含有量は多い。しかし走査型電子顕微鏡(SEM)観察から前者にモルデナイトが、後者にクリノプチロライトが数%以下の量を含むことが確認された。また他の産地のものはクリノプチロライトとモルデナイトの混合物のものが多くことから、この2試料について検討するならば他の産地への適用が可能である。不純物としては非晶質、石英、長石、クリストバライト、雲母である。両試料とも非晶質すなわち未変質ガラスが不純物の中で多い。この未変質ガラスの化学組成はゼオライトのそれに類似している⁷⁾と思われる。この2試料は粉碎後、200メッシュ以下に調整した。変換のための実験はゼオライト岩試料をガラス、テフロン容器に処理溶液とともに入れ、100℃で行った。一部の実験では130~180℃の高温処理もなされた。処理後、生成物を水洗し、X線により同定、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

3. 合成ゼオライトへの変換

NaOHまたはNaClとの混合溶液処理による合成ゼオライトへの変換^{1~4)}が可能であることから、ここではアルカリとしてK系を加え、さらに酸溶液処理を試みた。2試料ゼオライト岩からの変換を処理溶液ごとにその結果を示す。

3.1 NaOH溶液処理⁸⁾

100℃、1~6M NaOH溶液による処理を行い、その結果を表3に示す。処理時間は3時間と5時間である。クリノプチロライト岩は、1M NaOH溶液による処理では変化がみられない。3時間処理の場合には3M、4M溶液処理によりソーダライト(sodalite)が出現する。一方5時間処理の場合には異なり2M、3M溶液になるとゼ

オライトP(zeolite P)への変換が認められ、さらに4M以上では、ソーダライトが生成する。またモルデナイト岩を出発原料とした場合も同様な結果であるが、3M、5時間処理に少量のハーシェライト(hershelite)がゼオライトPに共存する。

次に処理時間の影響を検討するために3M NaOH溶液処理を行った。その結果を表4に示す。クリノプチロライト岩の場合、5時間処理まで原試料が存在するが、同時にゼオライトPが生成し始める。さらに処理時間とともにゼオライトPの生成量が増加し、24時間以上では顕著な増加は見られなくなる。また8~24時間において、ゼオライトX(zeolite X)及びソーダライトの生成がわずかに認められる。モルデナイト岩についても同様な結果を示すが、長時間処理でハーシェライトの共生が認められ、これはクリノプチロライト岩の場合と異なる。また36時間以上の処理で生成するゼオライトPはその構造が立方晶系から正方晶系に変わることが認められた。

表3 NaOH溶液処理

クリノプチロライト岩						
処理時間 (hr)	1 M- NaOH	2 M- NaOH	3 M- NaOH	4 M- NaOH	5 M- NaOH	6 M- NaOH
3	Cp		Cp, S	Cp, S		
5	Cp	P, Cp	P, Cp, S	S, Cp	S	S
モルデナイト岩						
3			Md			
5	Md	P, Md	P, H	S, Md	S	S

試料 / 溶液 : 0.3g / 7.5ml

Cp : クリノプチロライト, Md : モルデナイト, P : ゼオライトP, S : ソーダライト

H : ハーシェライト

表4 3M NaOH溶液処理

クリノプチロライト岩											
処理時間 (hr)	1	3	5	8	12	24	36	48	72	96	120
3M-NaOH	Cp, S	P, Cp	P, S	P, X	P, X	P	P	P	P	P	P
モルデナイト岩											
3M-NaOH	Md	Md		P, H, X		P, H, X	P, H	P, H			

試料/溶液: 0.3g/7.5ml

Cp: クリノプチロライト, Md: モルデナイト, P: ゼオライトP, S: ソーダライト

H: ハーシェライト, X: ゼオライトX

上記の実験で準安定相としてゼオライトXあるいはソーダライトが生成することからこの処理において処理溶液と試料との間に不均一に反応が生じていると考えられる。そこで処理反応中に攪拌を行った結果を表5に示す。ただし、ここでは実験のスケールを大きくし、原試料8.0gを溶液200mlで処理した。その結果、ゼオライトXあるいはソーダライトの生成が認められなくなる。図1はクリノプチロライト岩の3M NaOH処理結果のX線回折図である。1時間と3時間処理試料は原試料中に含まれる火山ガラス(非晶質)が除去され、石英と長石の量が減少している。また24時間のものは未同定の弱い回折

線があるがゼオライトPの回折線が強い。この処理により精製クリノプチロライト岩と単相でゼオライトPが合成出来ることがわかる。一方モルデナイト岩では3時間処理からハーシェライトが共存する(表6)。36時間のものは結晶性の良いゼオライトPとわずかのハーシェライトからなる。ここには少量の石英も含む。クリノプチロライト岩からゼオライトPの生成はUtada, Minato (1969)¹⁾の結果と同様であるが、反応時間が短いため高濃度の範囲である。モルデナイト岩からもゼオライトPが生成するがハーシェライトの共生をとめない、クリノプチロライト岩と異なる。

表5 クリノプチロライト岩の攪はん処理

溶 液	試料/溶液 (g/ml)	処理時間 (hr)	収量 (%)	ゼオライト種
C-1		1	53	Cp
C-2	3M-NaOH	3	53	Cp
C-3		8	53	Cp, P
C-4		24	58	P
C-5		3	59	Cp, S, X
C-6		6	55	S, Cp, X
C-7	3M-NaOH	48	60	S, P
C-8	3M-NaCl	3	66	Cp, X
C-9		8	58	X, P
C-10		12	58	X, P
C-11		4	76	Cp
C-12	3M-KOH	24	60	Cp, W, K-C
C-13		48	58	K-C, W
C-14		72	59	K-C, W
C-15	3M-KOH	8	56	Cp
C-16	2M-KCl	24	62	F, W
C-17		48	56	F, W

Cp: クリノプチロライト, P: ゼオライトP, S: ソーダライト,
X: ゼオライトX, W: ゼオライトW, K-C: K-チャバサイト,
F: リンデF

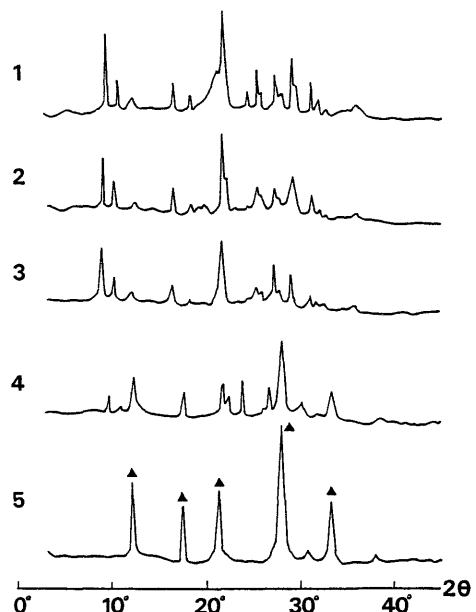


図1 クリノプチロライト岩の3M NaOH溶液処理による生成物のX線回折図

1: クリノプチロライト岩, 2: 1時間,
3: 3時間, 4: 8時間, 5: 24時間。

表6 モルデナイト岩の攪はん処理

溶 液	試料/溶液 (g/ml)	処理時間 (hr)	収量 (%)	ゼオライト種
M-1		3	71	Md, P
M-2	3M-NaOH	8	65	P, Md, H
M-3		24	58	P, H
M-4		36	57	P, H
M-5	3M-NaOH	3	70	Md, X, S
M-6	3M-NaCl	8.0/200	60	S, X
M-7		48	57	S, X
M-8		4	81	Md
M-9	3M-KOH	8.0/200	60	Md
M-10		48	63	W, K-C
M-11		72	63	K-C, W
M-12	3M-KOH	8	62	Amorphous
M-13	2M-KCl	8.0/200	61	F, W
M-14		48	59	F, W

Md: モルデナイト, P: ゼオライトP, H: ハーシェライト,
X: ゼオライトX, S: ソーダライト, W: ゼオライトW,
K-C: K-チャバサイト, F: リンデF, 試料中に含まれる
石英, 長石は示していない。

3.2 NaOHとNaCl混合溶液処理⁸⁾

この実験からNaClの添加効果がNaOH処理で得られなかったゼオライトXへの変換が期待される。クリノプチロライト岩の100℃, 120時間迄の処理結果を表7に示す。2M NaOHと1M, 2M NaCl混合溶液処理により, ゼオライトP, ゼオライトX, ソーダライトの混合物として生成する。しかしNaCl濃度が3Mになると, 短時間処理で, すでにゼオライトPの生成が認められなくなり, 長時間処理によりソーダライトの生成量が増大する。NaOH濃度の高い場合(3M)にも同様な傾向を示す。この実験で

は, 新たにゼオライトXへの変換がなされた。しかし, それは単相として生成したのではなく, かつその生成量も少なかった。

ここで, 溶液量を少なくし, 原試料と混合溶液の割合を0.3g/2.0mlの条件下で同様な実験を行った(表8)。その結果, クリノプチロライト岩からゼオライトXとPへの変換が見られる。特に3M NaOHと3M NaCl混合溶液12時間処理によりほぼ純粋なゼオライトXが得られる。モルデナイト岩についても同様な傾向を示し, 12時間と15時間処理により単相でゼオライトXが生成する。この実験ではソーダライトの生成が全く見られないのが特徴である。この試料と溶液の比を変えることにより生成物が上記のように異なる結果は攪拌をとまなう実験(表5)の場合も同様な結果である。この結果, ゼオライト岩はゼオライトX→ゼオライトP→ソーダライトの順に変換する。ゼオライトXの生成はNaCl添加によるも

のであり, さらに試料中の交換性イオンNa/Na+Ka値が大きいことも原因⁹⁾となっているであろう。また試料に対する溶液の量がこの変換の進行を制御する因子であることもわかる。次にこの系を用いて反応速度を高めることを検討した。図2は摩砕クリノプチロライト岩の処理時間とゼオライトXの生成量の関係を示す¹⁰⁾。原試料(Cp-A)は5時間処理よりゼオライトXを生成し始め, その後増加する。原試料をライカイ機で120分間摩砕したもの(Cp-B)は1時間以内で生成すると同時に急激に3時間迄増加し, その後徐々に増加する。振動ミルで120分摩

表7 クリノプチロライト岩のNaOHとNaCl混合溶液処理

処理時間 (hr)	2M-NaOH	2M-NaOH	2M-NaOH	3M-NaOH	3M-NaOH	3M-NaOH
	1M-NaCl	2M-NaCl	3M-NaCl	1M-NaCl	2M-NaCl	3M-NaCl
1					Cp, S	
2		X, S, Cp	X, S, Cp	S, X, P	S, X	S, X
3					S, X	
4	P, X, S	X, S, Cp	S, X	S, X, P	S, X	S, X
5	Cp, P, X	Cp, P, X, S	X, S		S, X	
6		X, S, Cp	S, X	S, X, P	S, X	S, X
8		X, S, P				
10		P, S, X				
48					S, P, X	
96			S, P, X			S, P, X
120			S, P, X			S, P

試料/溶液: 0.3g/7.5ml

Cp: クリノプチロライト, X: ゼオライトX, P: ゼオライトP, S: ソーダライト

表8 NaOHとNaCl混合溶液処理

処理時間	クリノプチロライト岩		モルデナイト岩	
	3M-NaOH 2M-NaCl	3M-NaOH 3M-NaCl	3M-NaOH 2M-NaCl	3M-NaOH 3M-NaCl
1	Cp	Cp	Md	Md
3	Cp, X	Cp	X, Md	X, Md
6	Cp, X	Cp, X	X, Md	X, Md
8	Cp, X	X, Cp	X, P	X, Md
12	X, P, Cp	X	X, P	X
15	Cp, X, P	X, P	X, P	X
20	X, P	X, P	X, P	X, P
24	X, P	X, P	X, P	X, P
36	X, P	X, P	X, P	X, P
48	P, X	P, X	X, P	P, X

試料/溶液：0.3g/2.0ml

Cp：クリノプチロライト，Md：モルデナイト，
X：ゼオライトX，P：ゼオライトP

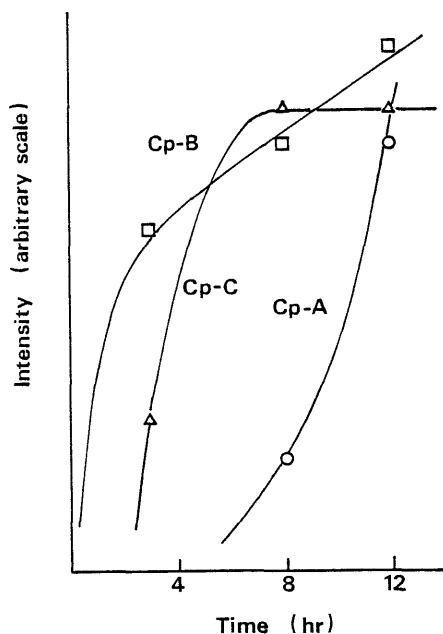


図2 摩砕クリノプチロライト岩の3M NaOHと3M NaCl混合溶液処理によるゼオライトXの生成量

Cp-A：クリノプチロライト岩，
Cp-B：120分ライカイ機摩砕，
Cp-C：120分ボールミル摩砕
試料/溶液；0.3g/2ml。

砕したもの(Cp-C)は2時間位から7時間迄急激に生成量を増加し、その後一定となる。試料の摩砕が生成量に大きく寄与することが認められた。すなわち、原試料12時間処理の生成量はライカイ機摩

砕試料では8時間、またミル摩砕試料では6時間処理のものと同じである。原試料の12時間の処理が摩砕によって半分の処理時間に短縮され、メカノケミカル効果が認められる。

3.3 KOH溶液処理¹¹⁾

ゼオライト岩にK系溶液処理を行った報告は見当たらないが、Na系の場合に得られたゼオライトと構造の異なるK組成のものが生成することがわかった。ゼオライト岩にKOH溶液処理を行った結果を表9に示す。クリノプチロライト岩は、1M KOH処理では240時間処理後にも未反応としてクリノプチロライトが残る。

同時に120時間からゼオライトW(zeolite W)の生成が見られるが、結晶性が悪い。2M溶液では、48時間処理からゼオライトWの生成が見られ、処理時間とともに結晶性がよくなり、単相として得られる。3M溶液ではK-チャバサイト(chabazite)がゼオライトWと共生する。モルデナイト岩の場合も同様な傾向を示すが、2M溶液処理からすでにK-チャバサイトも生成する点がクリノプチロライト岩と異なる。攪拌処理実験の結果(表5, 6)も同様である。しかし、K-チャバサイトとゼオライトWの結晶性はNa系生成物より悪く、KOH溶液の反応性が低いものである。

3.4 KOHとKCl混合溶液処理¹¹⁾

この実験ではKClを添加したので、NaClの場合と同様にその効果が期待される。ゼオライト岩のKOHとKCl混合溶液処理の結果を表10に示す。クリノプチロライト岩では、1M KOHと1, 2M KCl混合溶液処理においても360時間でもクリノプチロライトが残るが、120時間からゼオライトWの生成が見られる。また2M KOHとKCl混合溶液の場合には、48時間からゼオライトWが生成する。特に1M KClでは単相として合成される。3M KOHとの混合溶液ではゼオライトWとともに、K-チャバサイトが生成する。しかし、2M KClとの混合溶液では48時間処理からもゼオライトWに新たに合成ゼオライトであるリンデF(linde F)の生成が見られる。このリンデFは48時間処理で最も多く生成するが、処理時間とともに減少する。モルデナイト岩については、3M-KOHの場合のみの処理を行ったが、クリノプチロライト岩と同様な結果を示す。ただし、リンデFが24時間と短時間から生成する。

表9 KOH溶液処理

処理時間 (hr)	クリノプチロライト岩			モルデナイト岩	
	1M-KOH	2M-KOH	3M-KOH	2M-KOH	3M-KOH
8	Cp		Cp		Md
24		Cp	Cp	Md	Md
48		Cp, W	K-C, W, Cp	K-C, W	K-C, W, Md
72		W	W, K-C	K-C, W	K-C, W
96		W	W, K-C	W, K-C	W, K-C
120	Cp, W	W	W, K-C	W, K-C	W, K-C
144	Cp, W				
240	Cp, W	W		W	W

試料 / 溶液 : 0.3g / 7.5 ml

Cp : クリノプチロライト, Md : モルデナイト, W : ゼオライトW,
K-C : K-チャバサイト

表10 KOHとKCl混合溶液処理

処理時間 (hr)	クリノプチロライト岩						モルデナイト岩	
	1M-KOH	1M-KOH	2M-KOH	2M-KOH	3M-KOH	3M-KOH	3M-KOH	3M-KOH
	1M-KCl	2M-KCl	1M-KCl	2M-KCl	1M-KCl	2M-KCl	1M-KCl	2M-KCl
2				Cp	Cp	Cp		
4				Cp	Cp	Cp		
8				Cp	Cp	Cp		
24	Cp	Cp	Cp	Cp	Cp	Cp	Md	Md
48			W	W, Cp	W	F, W	K-C, W	F, W
72			W	W, Cp	K-C, W	F, W	K-C, W	F, W
96			W	W, Cp	K-C, W	F, W	W, K-C	F, W
120	Cp, W	Cp, W	W	W, Cp	W, K-C	F, W	W, K-C	F, W
240	W, Cp	W, Cp	W	W		W, F		F, W
360	W, Cp	W, Cp						

試料 / 溶液 : 0.3g / 7.5 ml

Cp : クリノプチロライト, Md : モルデナイト, W : ゼオライトW, K-C : K-チャバサイト, F : リンデF

攪拌処理実験の結果(表5, 6)も同様である。KCl添加によってリンデFが生成し、NaClにおけるゼオライトXの生成の事実と同様に塩化物の効果は認められた点は興味深いものである。

3.5 NaOHとKOH混合溶液処理¹⁰⁾

NaOHとKOHの各々の溶液処理により、NaあるいはK組成をもつゼオライトが生成した。しかし、天然ゼオライトにはNaとK組成を示すものは多い。そこでNaOHとKOH混合溶液による処理を行い、その結果を図3に示す。NaOHとKOH混合比とモル濃度の関係をクリノプチロライト岩からの変換したゼオライトの生成領域として示した。処理時間は48時間と一定である。NaOH溶液処理から容易に変換するゼオライトPとKOH溶液からのゼオライトWの混合物が広い範囲に渡っている。このことはこれらのゼオライトの完全固溶体が存在しないことを示すものである。また単相としてゼオライトPあ

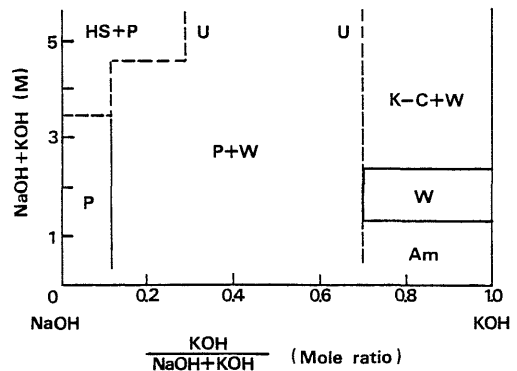


図3 NaOHとKOH混合溶液処理(48時間)

試料 : クリノプチロライト岩,

試料 / 溶液 = 0.3g / 7.5 ml.

HS : ヒドロシソーダライト, P : ゼオライトP,

W : ゼオライトW, K-C : K-チャバサイト,

Am : 非晶質, U : 未同定物質。

るいはWを得るためには混合溶液の濃度が重要であることがわかる。

3.6 NaOHと(TPA) Br 混合溶液処理¹²⁾

ゼオライト合成において有機塩基を用いることにより新規なゼオライトの合成に成功している。この一連の研究の場合にも有機塩基の効果を検討した。出発試料としてクリノプロクロライト岩原試料のみならずHCl処理物も用意した。それらの試料は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の値が原試料が11.6, 酸処理物が19.8と39.8の化学組成を示すものである。180℃におけるNaOHと(TPA) Br (tetrapropylammonium bromide) 混合溶液処理の結果を図4に示す。この実験ではバッチ組成はほぼ $9\text{Na}_2\text{O} \cdot 4.5(\text{TPA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{SiO}_2 \cdot 2000\text{H}_2\text{O} \cdot 4.5\text{Br}_2$ とした。クリノプロクロライト岩は720時間の処理においても変化せず安定である。酸処理クリノプロクロライト岩($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19.8$)は2時間後にゼオライトZSM-5が生成し、80時間後からZSM-5の単相となる。しかし、240時間以降、アナルサイトが共生してくる。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 39.8$ のクリノプロクロライト岩の場合には3時間から単相としてZSM-5が合成され、この生成領域は非常に広がる。このゼオライトの生成量は2.5時間から急速に増加し、24時間では100%を示した。ZSM-5の変換が容易に行われたので、この試料について処理温度と時間の関係を調べた。その結果を図5に示す。ZSM-5生成領域の境界が温度と時間の直線関係があることが認められる。処理時間が長くなるが、130℃の低い温度においてもZSM-5単相に変換することがわかる。この実験で触媒として有効なゼオライトZSM-5が得られたことからやはり有機塩基であるTPA効果があると判断される。モルデナイト岩からもやはりZSM-5への変換は認められたが、しかし単相としては得られなかった。このゼオライト岩の場合には、酸処理試料の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 値が15.5と16.5であり、原試料の10.4と大きな違いはなく、酸処理の効果が低かった。この効果を上げるならば、すなわち $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 値の大きい出発試料であれば、クリノプロクロライト岩と同様な結果を示すことが期待される。

3.7 NaAlO_2 との混合溶液処理¹³⁾

有機塩基を含まない今迄の実験では高シリカゼオライトを含むクリノプロクロライト岩やモルデナイト岩から低シリカゼオライトへ変換する結果となっている。そこで低シリカゼオライトへの変換を積極的に行うために、Al源となる NaAlO_2 をアルカリ溶

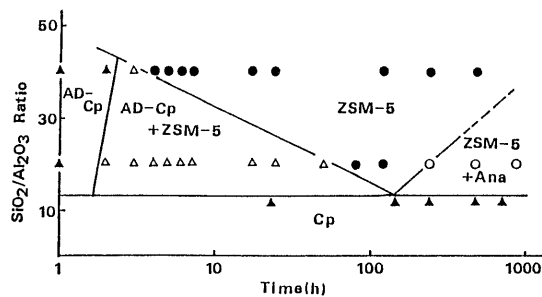


図4 NaOHと(TPA) Brの混合溶液処理 (180℃)

試料：クリノプロクロライト岩。
AD-Cp：酸処理クリノプロクロライト、
Ana：アナルサイト。

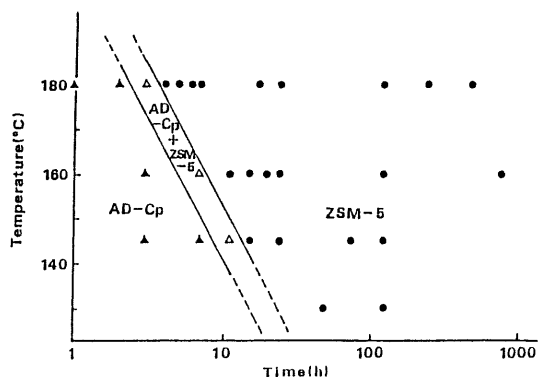


図5 ZSM-5生成における処理温度と時間の関係

試料：酸処理クリノプロクロライト岩
($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 39.8$)。

液に添加したものの処理を検討した(表11)。クリノプロクロライト岩はNaOH系ではソーダライトと共に新たにゼオライトA (zeolite A)へ変換する。NaOHとNaCl系でもゼオライトPとXの生成にゼオライトAが共生してくるのが認められる。しかし、KOH系及びKOH-KCl系では合成ゼオライトへの変換はほとんど進まない。

そこでゼオライトAの単相を得るために、処理の前に室温における熟成を試みた(表12)。NaOH系ではゼオライトAの生成は認められるが単相としては得られない。またKOH系では未反応のままであり、また未同定物質が生成する結果となった。

次にクリノプロクロライト岩をNaOH溶解を行い、その後同様な処理を試みた(表13)。しかし、NaOH系では一部にゼオライトAが共生するがソーダライ

表11 NaAlO₂との混合溶液処理

溶 液	処理時間 (hr)	ゼオライト種
NaAlO ₂ 5g + NaOH 5g	6	A, S
NaAlO ₂ 5g + NaCl 3g	6	P, A, X
NaAlO ₂ 2.5g + NaOH 5g	6	S
NaAlO ₂ 2.5g + NaCl 3g	6	S, X, P
NaAlO ₂ 5g + KOH 5g	6	Cp
NaAlO ₂ 5g + KCl 3.7g	6	Cp
NaAlO ₂ 2.5g + KOH 5g	6	Cp
NaAlO ₂ 2.5g + KCl 3.7g	6	Cp

クリノプチロライト岩：5g, H₂O：50ml
 A：ゼオライトA, X：ゼオライトX,
 Cp：クリノプチロライト, P：ゼオライトP,
 S：ソーダライト

表12 熟成後のNaAlO₂との混合溶液処理

溶 液	処理時間 (hr)	ゼオライト種
NaAlO ₂ 1.5g + NaOH 5g	24h 熟成, 6h	A, U
NaAlO ₂ 2.5g + NaOH 5g	24h 熟成, 24h	P
NaAlO ₂ 5g + NaOH 5g	24h 熟成, 24h	A, P
NaAlO ₂ 2.5g + KOH 5g	24h 熟成, 24h	Cp
NaAlO ₂ 5g + KOH 5g	24h 熟成, 24h	U

クリノプチロライト岩：5g, H₂O：100ml
 A：ゼオライトA, P：ゼオライトP,
 Cp：クリノプチロライト, U：未同定物質

表13 NaOH および KOH 溶液処理

溶融塩	溶融温度 (°C)	溶 液	処理時間 (hr)	ゼオライト種
NaOH 5g	360	NaAlO ₂ 5g	6	S, A
NaOH 5g	600	NaAlO ₂ 4g	6	S, A
NaOH 5g	600		6	S
NaOH 5g	600	NaCl 3g	6	S
NaOH 5g	600	NaAlO ₂ 4g + NaCl 3g	6	S, A
KOH 5g	600	NaAlO ₂ 4g	6	KAISiO ₄
KOH 5g	600		6	KAISiO ₄
KOH 5g	600	KCl 3.7g	6	KAISiO ₄
KOH 5g	600	NaAlO ₂ 4g + KCl 3.7g	6	KAISiO ₄

クリノプチロライト岩：5g, H₂O：50ml
 A：ゼオライトA, S：ソーダライト

トの生成の方が良い。また KOH 系では全くゼオライトは生成せず、KAISiO₄の生成のみである。これらの実験ではゼオライトAの単相を得ることが出来なかったが、処理条件の十分な検討が必要であろう。

3.8 HCl および HNO₃ 溶液処理¹⁴⁾

アルカリ溶液処理により合成ゼオライトへの変換が認められたので、酸溶液処理についても検討した。そこでモルデナイト岩の酸溶液処理を試みた。この実験では、合成ゼオライトの生成は行われなかったが、脱アルミニウムモルデナイト岩が生成した。酸処理は0.1~12M HCl 溶液あるいは1~13M HNO₃ 溶液を用い、100℃で6~18時間処理後、溶出したAl₂O₃量を測定した。その結果を図6に示す。HCl 溶液では濃度と処理時間とともに除去率が上昇する。特に12M, 168時間処理では74.3%のAl₂O₃が除去され、SiO₂/Al₂O₃比は10.4(原試料)から47.9にまで上昇することがわかった。HNO₃ 溶液処理でも

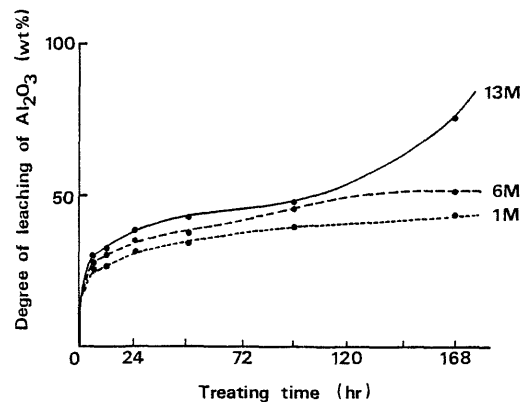


図6 モルデナイト岩のHNO₃ 溶液処理によるAl₂O₃の溶出率

HCl 溶液の場合と同様な傾向が見られたが、同濃度、同処理時間とを比較するとその効果は劣る。しかし、13M, 168時間処理物は86.6%の除去が進み、SiO₂/Al₂O₃比は96.4を示した。これらの結果から、

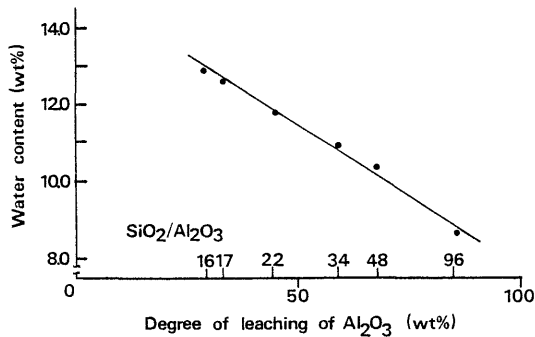


図7 酸処理モルデナイト岩の含水量

除去率に関しては13M, 168時間処理が最も効果的である。しかし、この処理によって構造が保持されている必要があることから、X線により検討した。HCl溶液の場合には8Mまではほぼ結晶性が保たれているが、12M処理のものは構造の破壊が著しい。その点、HNO₃溶液での場合には13Mを用いても結晶性の低下は認められない。以上のように酸処理を行うことによって脱アルミニウムモルデナイト岩が得られた。またこれらの試料の含水量を検討した結果(図7)、試料は非常に疎水性の高いものであることがわかった。クリノプチロライト岩の場合にはすでに報告¹⁵⁾があり、HCl処理による脱アルミニウム化も容易に行われる。この試料のHClにAlCl₃を溶かした溶液による処理は粘土鉱物であるカオリナイト(kaolinite)への変換¹⁶⁾も可能である。しかし、本題の趣旨からはずれるので省略する。

4. おわりに

以上の結果、クリノプチロライト岩及びモルデナイト岩から精製物、合成ゼオライトあるいはそれらの混合物に、また脱アルミニウムモルデナイト岩に簡単な処理を施すことによって変換する。合成ゼオライトとしてはゼオライトA, P, X, W, ZSM-5, さらにリンデF, K-チャバサイト, ハーシェライトの8種のものが得られる。以上の溶液処理において100℃以上の高温で処理されるならば、8種以外の合成ゼオライトへの変換や処理時間の短縮が可能となるだろう。また、この高温処理はアルカリ土類元素の代表的なCa系ゼオライトへの変換もおこなわれるであろう。Ca系ゼオライトの生成温度は低いもので245℃であることから¹⁷⁾推察される。しかし、クリノプチロライト岩やモルデナイト岩は限られていると言え、現在利用されていることから、さらに用

途を広げるためには簡単な処理により改質し、特性を上げることが必要である。本報告の大部分はこの簡単な処理として100℃での実験を行った。100℃以上での処理ではオートクレーブ等の大掛かりな装置が必要となり、またその変換した生成物の利用を考慮するならば合成ゼオライトの方が純度とコストの面で有利となるであろう。以上の実験で得られた改質剤、すなわち合成ゼオライトを重金属元素の吸着、放射性元素としてのCs, Srの吸着、固定、さらにNH₄⁺やPO₄³⁻の吸着、石炭液化への触媒として検討したが、非常に良い結果となった。

なお、変換機構について議論しなかったが、実験事実から溶液からの結晶化が行われていると考えられる。このことはアナルサイト岩もこれらの処理によって同様な結果となることを示すものである。

著者はゼオライト岩の鉱物組成を測定して下さった東北工業技術試験所鳥居一雄氏に感謝致します。

本稿はゼオライトフォーラム(1989. 9. 仙台)で講演した内容をまとめたものである。

参考文献

- 1) M. Utada, H. Minato, *Miner. Jour.*, **6**, 57 (1969).
- 2) 根岸敏雄, 中村 元, 鉱物学雑誌, **10**, 72 (1970).
- 3) 宮田康夫, 岡崎 進, 工化誌, **73**, 1940 (1970).
- 4) H. E. Robson, K. L. Riley, *ACS*, **40**, 233 (1977).
- 5) K. Torii et al., *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **74**, 251 (1979).
- 6) K. Torii et al., *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **74**, 301 (1979).
- 7) 湊 秀雄, “ゼオライトとその利用”, 60 (1967).
- 8) Y. Goto, J. Matsuzawa, S. Matsuda, “Developments in Sedimentology”, 35, H. Van Olphen and F. Venial Eds., Elsevier, Amsterdam, 789 (1982).
- 9) C. de las Pozas et al., *Zeolites*, **9**, 33 (1989).
- 10) 後藤義昭・鈴木和巳, 第26回粘土科学討論会講演要旨集, 45 (1982).
- 11) 後藤義昭・藤本 泉・松沢 純・松田俊治, 1979年度日本鉱物学会講演要旨集, 64 (1979).
- 12) Y. Goto, L. B. Sand, “Occurrence, properties and Utilization of Natural Zeolites”, P. Kalló, H. S. Sherry, eds., Akademiai Kiado, Budapest, 161 (1988).
- 13) 磯 文夫・後藤義昭, 複合材料懇話会研究成果発表会講演要旨集, 13 (1988).
- 14) 後藤義昭・野口須賀, 窯業協会関東支部研究発表会講演予稿集, 3 (1986).
- 15) R. M. Barrer, M. B. Makki, *Canadian J. Chemistry*, **42**, 1481 (1964).
- 16) 後藤義昭, 鉱物学雑誌, **15**, 85 (1981).
- 17) D. W. Breck, “Zeolite Molecular Sieves”, John Wiley & Son, New York, 296 (1974).