

《解 説》

珪藻土表面へのNaAゼオライトの生成

菅原拓男，猿田眞司，菅原勝康

秋田大学鉱山学部資源・素材工学科

筆者らは秋田県産珪藻土資源の有効利用および高付加価値化を目的として、森吉珪藻土原鉱含有鉄分の有機酸による除去プロセスを開発し、さらに酸処理して得られた珪藻殻表面にゼオライトを生成させることによる表面改質を行い、吸着性を有するろ過助剤としての特性評価を行っている。ここでは温シユウ酸処理の後、650℃、2時間仮焼して得た非晶質シリカ表面でAlイオン、Naイオン、及びH₂Oを反応させてNaAゼオライトを生成させた実験結果を紹介する。

原料シリカに対しAl, Na各原子比をそれぞれ(0.25~0.42), (0.5~0.7), 水のモル比を(10~42)の範囲に調整した懸濁物を回分式攪拌槽中(50~80)℃, (4~48)時間反応させ、時間経過に伴うシリカ表面へのNaAゼオライトの析出、成長を観察した。そして、結晶化度の経時変化をもとに結晶化速度を求めたところ、その速度は反応温度が高いほど、またケイ酸ナトリウム試薬を出発原料とした場合に比してとくに反応初期で速いことがわかった。生成固体の内部表面積、および炭酸ガス吸着量は結晶化の進行に伴って特異な変化をする。

1. はじめに

生物源堆積岩である珪藻土は古くから窯業素材として利用されてきた。最近では珪藻殻形態の特異性に着目した利用、たとえばビールのろ過助剤としての利用が増大してきている。秋田県北部は海洋性珪藻土資源に富む。鷹巣・森吉両町を中心とする秋田北鹿地域に埋蔵されている可採埋蔵量は5×10⁶トン以上と推定され、現在の年間産出量は全国の30%以上を占めている。

Table 1に森吉産珪藻土原鉱の化学分析値の一例を示すが、珪藻土はSiO₂を高濃度に含むシリカ資源であると見ることができる。またFig.1に示すように、このシリカは結晶学的には非晶質であるという特徴を有している。たしかに、ろ過助剤は珪藻土の構造的特徴を生かした一つの利用の仕方ではあるが、資源の高付加価値化という観点からこの非晶質性に着目した検討もなされて良いと考えられる。

一般に、非晶質シリカの反応性を利用してゼオライトを合成する試みは古くから行われてきた。珪藻

土からゼオライトをつくる試みも、古く1963年のUCCの特許¹⁾、1976年の宮本・塚林の研究²⁾などに報告されている。しかし地下資源を出発原料とするゼオライト合成では、原料中不純物の最終製品に及ぼす影響が問題となることが指摘されている^{3~5)}。たとえば、生成ゼオライトを原料として次段の高次物質(素材)変換プロセスにより機能性素材を調製しようとする場合、製品の品質を左右するのが、じつは大もとの資源に含まれている不純物であるということがある。

筆者らは、非金属鉱物資源の有効利用および高付加価値化に関する研究の一環として1986年(昭和61年)以来秋田県産珪藻土資源の高付加価値化を取り

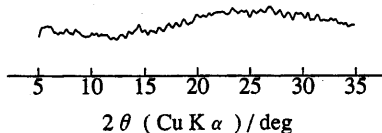


Fig. 1 X.R.D. pattern of diatomaceous earth (ore).

Table 1 Chemical analysis of sample used [wt%].

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Diff.
Diatomaceous earth (ore)	73.9	3.6	0.4	0.6	1.8	19.7

上げ、資源中炭素及びイオウの焼成法による除去を検討する⁶⁾と共に不純物でとくに問題とされる鉄分の有機酸による除去を行い^{7~8)}、さらに珪藻殻表面にA型ゼオライトを生成させることによる表面改質を試みた^{9~10)}。また、鉄分除去に用いた有機酸の回収法としてイオン交換膜プロセスを開発した^{11~12)}。なお表面改質を行った珪藻土は現在、吸着性を持つる過助剤としての特性評価を行っている。

本研究の過程および成果は1989年(平成元年)以来、秋田県商工労働部の委託を受けて組織された「珪藻土高度利用化研究会」における基礎情報の主体をなすものとなっている。また、本研究成果を「研究シーズ」の一部として取り入れ、秋田県では平成2年度から2年間にわたって通商産業省中小企業庁「地域技術おこし事業」補助金の補助を受け、実用化研究を行った¹³⁾。ここでは筆者らがやってきた研究成果の一部として、珪藻土原鉱中の鉄分を湿シウ酸により除去した試料表面にNaAゼオライトを生成させた実験結果を紹介する。

2. 試料の調製

秋田県森吉町寄延沢地区、中央シリカ(株)採掘所にて採取した珪藻土原鉱を粗粉碎し、80℃で24時

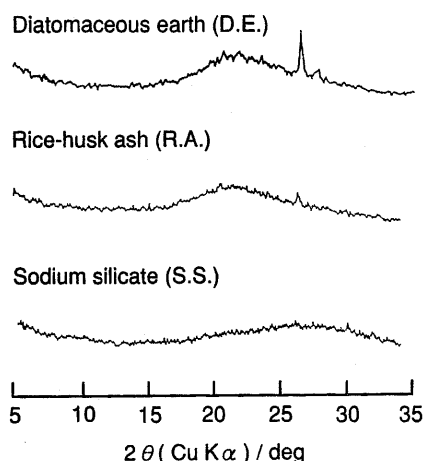


Fig. 2 X.R.D. patterns of diatomaceous earth (D.E.), rice-husk ash (R.A.) and sodium silicate (S.S.).

間乾燥したのち、42メッシュの篩を通したものを原料とした。本原料中の鉄分を除去する目的で、湿シウ酸水溶液を用いて前処理した⁷⁾。そして酸処理後ろ液がpH=5になるまで水洗し、さらに非晶質シリカ分を結晶化させないよう650℃で2時間焼成したものを本実験試料とした。この試料の粉末X線回折パターンをFig.2に示したが、Fig.1に示した原鉱のものとはほぼ同一で、試料は非晶質とみなして良いことがわかる。なお、元素分析値をTable2に示す。

また反応性、結晶化特性を比較するために、もみから灰および無水ケイ酸ナトリウムをそれぞれシリカ源とした実験も行ってきた¹⁰⁾。これら両者の粉末X線回折結果をFig.2に示すが、いずれも非晶質である。なお、以下珪藻土をD.E.、もみから灰をR.A.、また無水ケイ酸ナトリウムをS.S.と略記しR.A.およびS.S.については、実験結果をD.E.の場合と比較紹介するにとどめる。

3. 実験方法

不足するアルミニウム、ナトリウム源としてアルミン酸ナトリウム(試薬一般用)および水酸化ナトリウム(試薬一級)を用い、ほかに蒸留水を使用した。予備実験の結果に基づき、出発物質の組成(モル比)を以下の範囲とした。

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1.0 \sim 1.4$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.2 \sim 2.0$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 20.0 \sim 60.0$$

なお、以下出発物質の記載の仕方はNa₂O/SiO₂、SiO₂/Al₂O₃、H₂O/Na₂Oの順に、M) 1.0~1.4 - 1.2~2.0 - 20.0~60.0のように略記する。

テフロン製容器(1000 ml)に規定のモル比に調整したNaOH水溶液、NaAlO₂、H₂Oを入れ、恒温水槽で所定温度に昇温する。溶液が所定温度に到達した後、容器上部より珪藻土試料20.0 gを投入し、実験を開始した。なお、実験中、攪拌機(テフロン製2枚羽根、攪拌速度650 rpm)を用いて容器上部より攪拌した。

所定の時間毎に液をサンプリングして反応混合物

Table 2 Chemical analyses of samples used [wt%].

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Diff.
Diatomaceous earth (D.E.)	83.9	9.3	0.3	0.5	0.4	5.6
Rice-husk ash (R.A.)	88.2	5.1	2.6	0.2	0.5	3.4
Sodium silicate (S.S.)	56.0	—	20.0	—	—	24.0

をろ過し、固体とろ液に分離した。固体生成物は洗浄した後 110°C で 2 時間乾燥した。そして、生成ゼオライトの結晶化度、ならびに表面積等の物性測定、および SEM 観察を行った。なお、得られた生成物は X 線回折法により NaA ゼオライトであることを確認し、結晶化度は次のように決定した。

結晶化度 = $\left(\frac{\text{〔固体生成物の (410) 面の積分強度〕}}{\text{〔シルトン B (市販品 NaA ゼオライト (水沢化学工業 (株) 製) の (410) 面の積分強度)〕}} \right) \times 100$
各々の積分強度はプラニメータで測定した。

表面積及びガス吸着量の測定については、粉体表面積測定装置 ((株) 柳本製作所製 GAS-10 及び G 1800-TCD) により、表面積は -195°C における窒素ガス吸着法で、またガス吸着量は 0°C における炭酸ガス吸着によりそれぞれ求めた。

恒温槽の温度を 50, 65, 80°C と変えて、反応生成物の諸特性に及ぼす温度の影響も調べた。

ろ液として得た反応液中のシリカ及びアルミニウムイオンの定量は、それぞれ樁の方法¹⁴⁾、JIS M 8852-1976 EDTA-亜鉛逆滴定法によった。

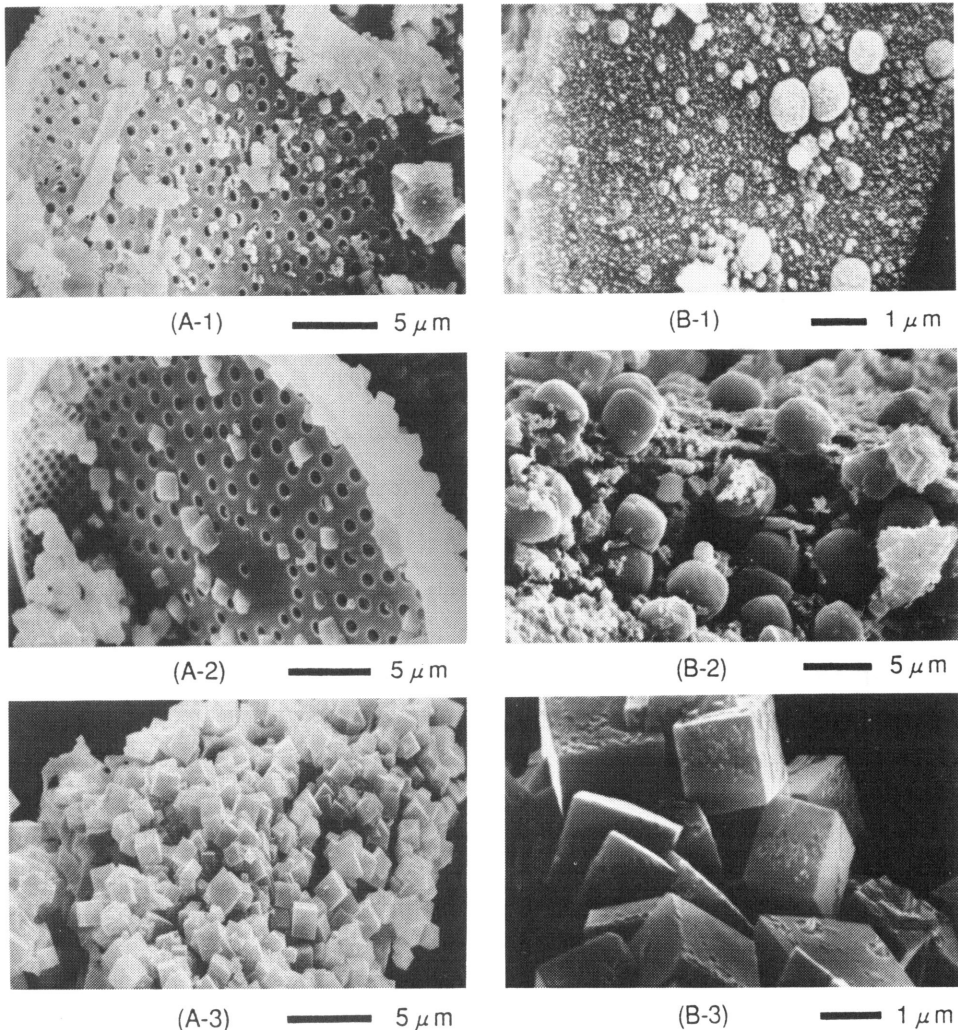


Fig. 3 SEM photos demonstrating difference in crystallization rates of NaA zeolite from diatomaceous earth, (A), and from rice-husk ash, (B).

(A-1) D.E. M) 1.4-1.6-40.0, 4h,

(A-2) D.E. M) 1.4-1.6-40.0, 8h,

(A-3) D.E. M) 1.4-1.6-40.0, 20h

(B-1) R.A. M) 1.2-1.6-40.0, 8h,

(B-2) R.A. M) 1.2-1.6-40.0, 16h,

(B-3) R.A. M) 1.2-1.6-40.0, 48h

Temperature: 65 [°C]

4. 実験結果および考察

4.1 結晶成長観察

結晶成長の経時変化をSEM観察した結果の一例をFig.3に示す。図中A-1~A-3は反応温度65°C, 攪拌速度650 rpmの条件下, 出発組成(M) 1.4-1.6-40.0について反応開始後4-20時間で得られた固体生成物の表面を観察した結果である。A-1では反応開始4時間後, 平板上珪藻殻の点紋状孔中に丸みを帯びた粒子が見える。A-2は8時間後, 成長が進み結晶はほぼ立方体になっている様子を示しているが, 結晶が生成している場所は珪藻殻の孔中や端の部分に多く見られる。またA-3から, 20時間後, 平板上珪藻殻の破片上ですべて丸みのない立方体に成長している様子が伺われる。なお, 図中B-1~B-3はもみがら灰の結果である。珪藻土の場合と比較して全体的に成長速度が遅いことがわかる。

4.2 結晶化度の経時変化

反応温度65°Cの条件下, M) 1.4-1.6-40.0の組成を出発原料とした場合の粉末X線回折パターンの経時変化をFig.4(A-1), (A-2)に示した。反応開始8時間後, 既にNaAゼオライトの代表的なピーク指数[(300), (311), (321), (410)面]が明瞭に表れている。24時間後で回折ピーク増大が若干認められる程度で, 定性的には形態変化が見られない。また比較のために, (B-1)~(C-4)にもみがら灰, 無水ケイ酸ナトリウムを原料とした場合の結果を示したが, 出発シリカ源の違いによって結晶化度の経時変化も大きく異なることが分かる。なお, A型ゼオライトの生成領域に近い条件下でX型, Y型ゼオライトが生成することが知られているが, 本実験条件下では珪藻土, もみがら灰, 無水ケイ酸ナトリウムいずれを原料とした場合にもこれらは生成しなかった。

出発組成(M) 1.4-1.6-40.0一定の下, 反応温度を50, 65, 80°Cと変化した場合の結晶化度の経時変化をFig.5(A)に示す。もみがら灰, 無水ケイ酸ナトリウムを原料とした場合の結果もそれぞれ(B), (C)として同図中に併せ示したが, 全体として珪藻土の場合が最も結晶化速度が速く, またいずれの場合も温度が高くなるほど結晶化の誘導期が短くなり, またそれに続く結晶成長速度は増大する傾向があることがわかった。

次にFig.5と同じ条件下での反応液中のシリカ濃度, アルミニウムイオン濃度の経時変化をFig.6(A)にそれぞれ△, □で示した。なお, ○は結晶化度の

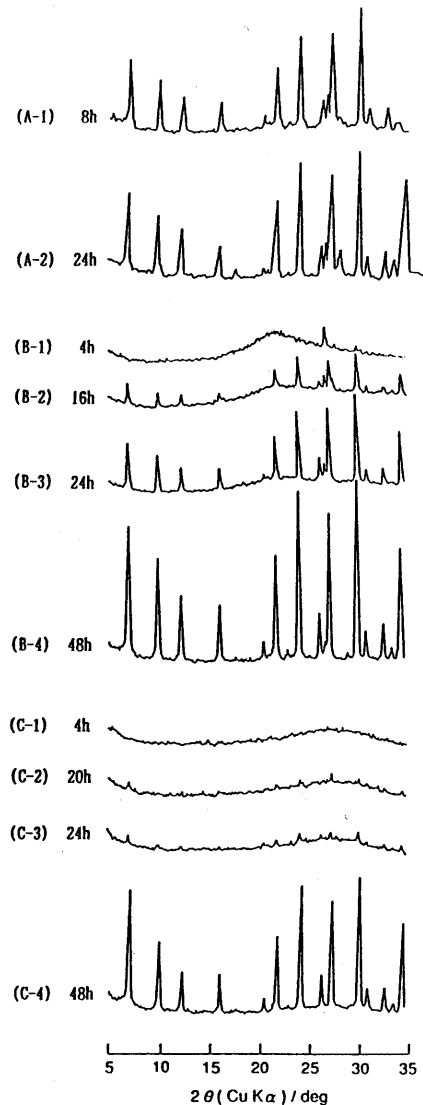


Fig. 4 Sequential changes in X.R.D. patterns of reaction product from diatomaceous earth, (A), rice-husk ash, (B), and sodium silicate, (C).

(A-1) D.E., M) 1.4-1.6-40.0, 8h,
 (A-2) D.E., M) 1.4-1.6-40.0, 24h,
 (B-1) R.A., M) 1.2-1.6-40.0, 4h,
 (B-2) R.A., M) 1.2-1.6-40.0, 16h,
 (B-3) R.A., M) 1.2-1.6-40.0, 24h,
 (B-4) R.A., M) 1.2-1.6-40.0, 48h,
 (C-1) S.S., M) 1.2-1.6-40.0, 4h,
 (C-2) S.S., M) 1.2-1.6-40.0, 20h,
 (C-3) S.S., M) 1.2-1.6-40.0, 24h,
 (C-4) S.S., M) 1.2-1.6-40.0, 48h
 Temperature: 65 [°C]

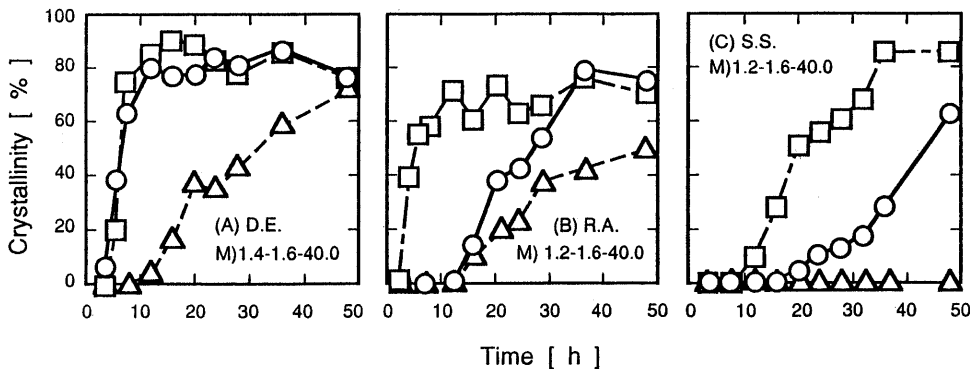


Fig. 5 Effect of temperature on crystallinity change of reaction product with reaction time from diatomaceous earth, (A), rice-husk ash, (B), and sodium silicate, (C).
 (A) D.E. M) 1.4-1.6-40.0, (B) R.A. M) 1.2-1.6-40.0, (C) S.S. M) 1.2-1.6-40.0
 △: 50 [°C], ○: 65 [°C], □: 80 [°C]

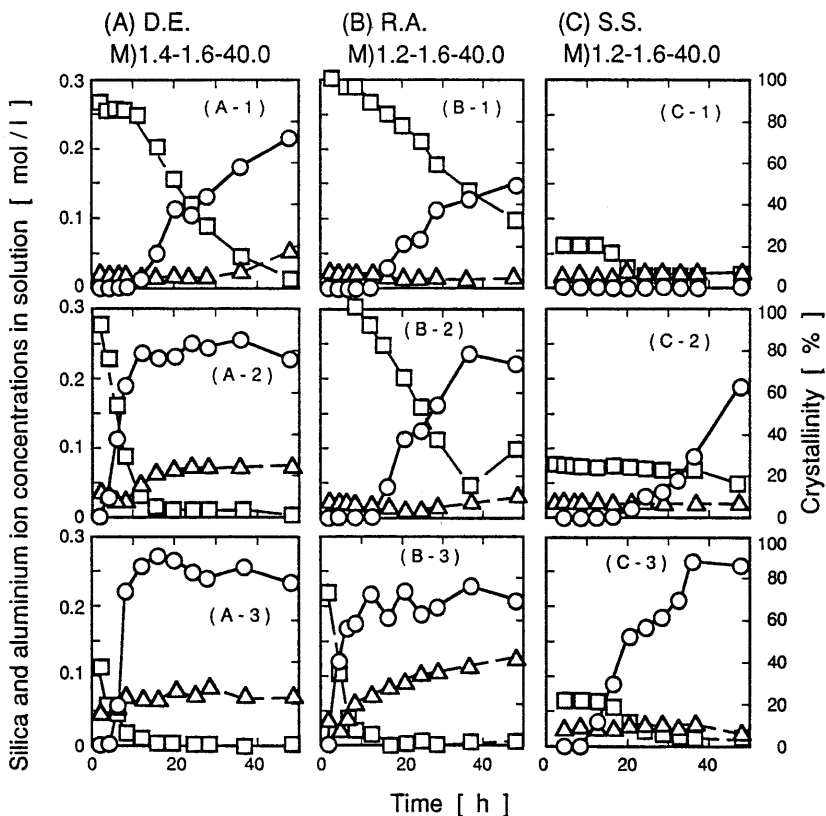


Fig. 6 Effect of temperature on crystallinity change of reaction product with reaction time along with sequential changes in silica and aluminium ion concentrations in solution.
 (A) D.E. M) 1.4-1.6-40.0, (B) R.A. M) 1.2-1.6-40.0, (C) S.S. M) 1.2-1.6-40.0
 ○: crystallinity, △: silica on solution, □: aluminium ion in solution
 Temperature: (A-1), (B-1), (C-1); 50 [°C]
 (A-2), (B-2), (C-2); 65 [°C]
 (A-3), (B-3), (C-3); 80 [°C]

経時変化である。液中アルミニウムイオン濃度は反応温度が高く、結晶化速度が速いほど急激に低下する。一方、液中シリカ濃度は結晶化が進行している間低い値に保たれ、結晶化が完了するとやや増大しその後一定値をとるようにみえる。もみがら灰、無水ケイ酸ナトリウムの場合の結果も同図中(B), (C)にそれぞれ示した。なお、(A), (B)に比して(C)において液中のアルミニウムイオン濃度が反応初期から低いことがわかるが、これから無水ケイ酸ナトリウムの場合には珪藻土、もみがら灰の場合に比して反応初期に非晶質固体が多量に生成していることが伺われる。

4.3 表面積, ガス吸着量の経時変化

反応温度 65°C, 出発組成 M) 1.4-1.6-40.0 の場合について、生成物固体の表面積および炭酸ガス吸着量の経時変化を結晶化度の変化と併せて Fig. 7 (A)に示した。表面積は反応時間8時間まで減少し、その後増加した。一方、ガス吸着量は12時間まで増大した後一度減少し、その後再び増大した。結晶化度は10時間を過ぎるあたりまで増大した後ほぼ一定値をとっており、ガス吸着量が一度極大値をとる理由は不明である。また、もみがら灰の結果を同図中(B)に示した。この場合は結晶化に伴って表面積は単調に減少し、一方ガス吸着量の経時変化は珪藻土の場合と同様、一度極大値をとった後再び増大する傾向がみられた。結晶化過程と表面積変化および

炭酸ガス吸着量変化の関係の詳細については今後の検討課題である。

5. まとめ

珪藻土資源の高付加価値化を目的として、あらかじめ温シュウ酸により脱鉄処理した珪藻土の表面に NaA ゼオライトを生成させることを試みた。

原料シリカに対して規定量のアルミニウム、ナトリウムイオンおよび水を加えたものを出発反応物質とし、50~80°C の範囲の一定温度下で回分式攪拌槽を用いて反応を行った。そして、反応時間経過に伴う固体表面の SEM 観察を行うと共に、粉末 X 線回折パターン・強度、内部表面積、炭酸ガス吸着量経時変化などを調べた。また、同じように非晶質シリカから成る低温焼成もみがら灰、および無水ケイ酸ナトリウムについても同様の実験を行い、素材による反応性の違いを比較した。

その結果、反応時間経過に伴い、珪藻殻表面に NaA ゼオライトが析出、成長することがわかった。結晶化度の時間変化をもとに結晶成長速度を評価したところ、その速度は反応温度が高いほど速く、また無水ケイ酸ナトリウムを出発物質とした場合に比してとくに反応初期で速いことがわかった。また、固体の内部表面積、および炭酸ガス吸着量は原料素材の違いにより反応進行に伴って異なる傾向がみられた。

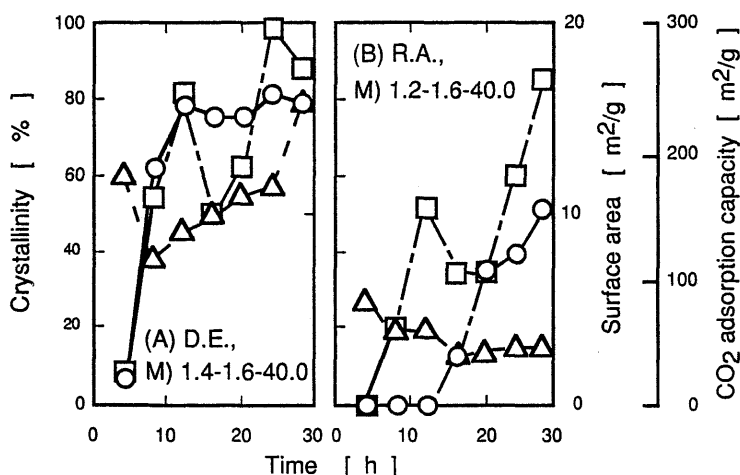


Fig. 7 Sequential changes in crystallinity, surface area, and carbon-dioxide adsorption-capacity of reaction product.

(A) D.E., M) 1.4-1.6-40.0, (B) R.A., M) 1.2-1.6-40.0,

Temperature: 65 [°C]

○: Crystallinity, △: Surface area,

□: Carbon-dioxide adsorption-capacity

文 献

- 1) UCC (1963): 合成ゼオライト分子ふるいの製法, 特開公昭 38-5807, Union Carbide 社.
- 2) 宮本正規, 塚林和雄 (1976): 合成A型ゼオライトの製造法, 石川県工業試験場年報, 1976, p. 91.
- 3) 高橋 浩 (1967): 「ゼオライトとその利用」, ゼオライトとその利用編集委員会編, 技報堂出版, p.97-138.
- 4) 上田 智, 小泉光恵 (1975): 「ゼオライトー基礎と応用ー」, 原 伸宜・高橋 浩編, 講談社, p. 24-57.
- 5) 上田 智, 小泉光恵, 板橋慶治, 八嶋建明 (1987): 「ゼオライトの科学と応用」, 富田博夫編, 講談社, p. 71-116.
- 6) 猿田眞司, 菅原拓男 (1989): 珪藻土原鉱焼成時における炭素・硫黄の挙動, 化学工学協会第54年会, C 101 (1989.4 於神戸).
- 7) 松井繁樹 (1989): 珪藻土原鉱の酸浸出による鉄分除去, 昭和63年度秋田大学鉱山学部卒業論文.
- 8) 菅原光晴 (1991): オキシ酸による珪藻土原鉱からの鉄分浸出, 平成3年度秋田大学鉱山学部卒業論文.
- 9) 木口 倫, 猿田眞司, 菅原勝康, 菅原拓男 (1991): もみから灰及び珪藻土をシリカ源としたA型ゼオライトの合成, 第25回秋田化学技術協会研究技術発表会, 19(1991.3 於秋田).
- 10) 木口 倫, 猿田眞司, 菅原勝康, 菅原拓男 (1992): 珪藻土及びもみから灰からのA型ゼオライトの調製, 秋田大学鉱山学部資源地学研究所施設報告, 57, p. 85-92.
- 11) 高橋 博, 木田成信, 菊地賢一, 菅原拓男 (1992): 電気透析法によるシュウ酸-シュウ酸鉄混合溶液からの鉄の分離-鉄及びシュウ酸鉄イオンの膜透過特性-, 日本海水学会第43年会, p. 24 (1992. 6 於東京).
- 12) 高橋 博, 木田成信, 菊地賢一, 菅原拓男 (1992): 電気透析法を利用した珪藻土シュウ酸浸出液からのシュウ酸の回収, 化学工学協会第25秋季大会, F 318(第3分冊, p. 112).
- 13) 吉田 徹, 鎌田 悟, 菅原 靖, 工藤 素 (1992): 秋田県産非金属鉱物の新しい高度利用技術-中小企業庁「地域技術おこし事業」一, ゼオライト, 9(4), p. 137-147 (1992).
- 14) 椿 勇 (1975): 「鉱石分析法」, 内田老鶴圃, p. 52-59.

Preparation of NaA Zeolite on Surface of Diatomite

TAKUO SUGAWARA, SHINJI SARUTA, KATSUYASU SUGAWARA

Division of Materials Process Engineering, Department of Geosciences,
Mining Engineering and Materials Processing, Mining College, Akita University.

For efficient utilization and addition of value for diatomite resources in Akita Prefecture, we have developed a decreasing process of inherent iron contained in the Moriyoshi diatomite ore with help of organic acids. Modifying the surface of acid-treated diatomite shell by preparation of zeolite, we are evaluating possible characteristics for a diatomite filter-aid which has adsorption capacity.

Some experimental results are introduced of preparation of NaA zeolite by reacting Al and Na ions and H₂O on the surface of amorphous silica obtained through calcination of original ore at 650°C for 2hrs after treating with warm oxalic acid.

By adjusting the atomic ratios of Al and Na, (0.25~0.42), (0.5~0.7) and the mole ratio of H₂O, (10~42) to reactant silica, a slurry was served in a batch stirred vessel for observation of crystallization and growth of NaA zeolite on the silica surface at (50~80)°C for (4~48) hrs. Crystallization rate, evaluated by change in crystallinity with time, increased with reaction temperature and especially in the initial reaction-time region with comparison to the case of sodium silicate reagent as a starting material. Internal surface area of produced solid and its adsorption capacity of carbon dioxide changed uniquely as crystallization progressed.

Key words: Diatomite, NaA Zeolite, Oxalic Acid, Filter Aid.

表紙裏写真説明

「ゼオライト化珪藻土」

— 珪藻殻表面にNaAゼオライトが生成している —

(提供：秋田大学鉱山学部資源・素材工学科
素材プロセス工学講座菅原研究室)

あらかじめシュウ酸処理*)した珪藻土(秋田県森吉町産)に, Al, Na, H₂Oモル比がそれぞれ Al₂O₃/SiO₂ = 0.63, Na₂O/SiO₂ = 1.4, H₂O/SiO₂ = 56 となるようにNaAlO₂, NaOH, H₂Oを加え, 回分式かくはん槽(650 rpm)を用いて65℃の下で8h

反応させて得た。

*) 木口, 猿田, 菅原(勝), 菅原(拓): 「珪藻土及びもみがら灰からのA型ゼオライトの調製」
秋田大学鉱山学部資源地学研究施設報告, **57**,
85 (1992)