

カオリン鉱物のカセイソーダ処理 による A 型ゼオライトの生成 (I)

Formation of the Zeolite Type A from Kaolin Minerals by the Treatment with Sodium Hydroxide

高橋 浩・西村陽一

Hiroshi TAKAHASHI・Yoichi NISHIMURA

前報にて、カオリン鉱物のアルカリ処理による水蒸気吸着能の変化について報告した¹⁾。カオリン鉱物はアルカリ処理により水蒸気吸着能が非常に大きくなり、同時に塩基交換能が著しく増大することが認められた。これはカセイソーダ処理によってカオリン鉱物の構造がこわれてゲルまたは沸石様物質が生成するためである。特に結晶度の低い加水ハロイサイトの場合にはカセイソーダ処理により他のカオリン鉱物の場合とは異なって比蒸気圧の小さなところでさえも大きな吸着能を示し、分子ふるい作用を有する合成ゼオライトである A 形ゼオライト (Linde 社製 Molecular Sieve 4 A) と類似の吸着特性を示す²⁾。この吸着特性の著しい相違は、結晶度の低いカオリン鉱物をカセイソーダによって処理すると、他のカオリン鉱物の場合とは異なった物質が生成することを示している。

カオリン鉱物は一般にアルカリ処理によってハイドロキソナドライトに変化することはすでに報告されており³⁾、またカオリン鉱物を加熱処理によってメタカオリンに変えたもの、または機械的歪力を加えて構造を無定形化したものを出発物質として、これをアルカリ処理し A 形ゼオライトを製造する方法も知られている^{4), 5)}。

粘土鉱物を化学的に処理することによって生成する物質の構造および物理的特性は、試料の種類、結晶度および処理条件、たとえばアルカリの種類、濃度、処理時間、温度および圧力などに依存する。

本報告においては結晶度の異なる二、三のカオリン鉱物およびアロフェンを濃度、温度を変えたカセイソーダによって処理し、生成物の構造およびその変化の過程について得た結果を報告する。

1. 実験に使用した試料

カオリナイト (Mesa Alta N. M.) [API 標準粘土鉱物 No. 9]

カオリナイト (枝下木節粘土 枝下, 愛知)

ハロイサイト (Wagon Wheel Gap, Col.) [API 標準粘土鉱物 No. 29]

加水ハロイサイト (伊那カオリン 駒ヶ根 長野)*¹

2. 処理条件

処理方法は前報どおりであるが、カセイソーダ濃度は 2 N および 4 N, 処理温度は加水ハロイサイトのみ 70°C,

80°C, 95°C および沸点, その他の試料は沸点にて処理, 処理時間はすべて 3 時間とする。

3. 構造および形態変化

構造変化は X 線ディフラクトメーター (理学電機製

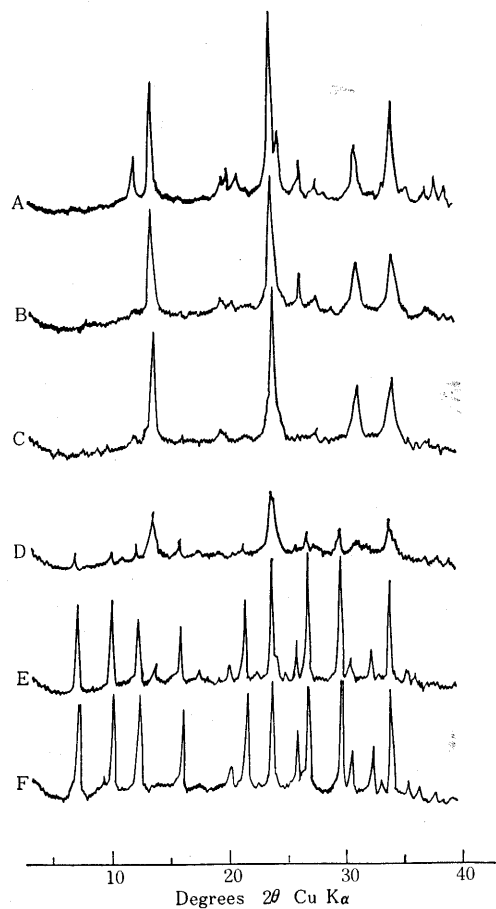


Fig. 1 X-ray diffractometer traces of kaolin minerals treated with 4 N NaOH for 3 hours at boiling point.

A. Kaolinite (Mesa Alta, N. M.) (high cryst.)
B. Kaolinite (Shidare, Aichi) (low cryst.)
C. Halloysite (Wagon Wheel Gap, Col.)
D. Hydrated Halloysite (Komagane, Nagano) (very low cryst.)
E. Allophane (Iijima, Nagano)
F. Molecular Sieve 4 A

注*1 文献6)と同種類の著しく結晶度の低い加水ハロイサイト。

研究速報

Geigerflex)によって調べ、形態変化は電子顕微鏡(Hitachi HU-11A)によって調べた。

4. 構造変化に関する考案

(1) 各種カオリン鉱物の 4 N NaOH 沸点処理の場合 Fig. 1 に X 線回折図形を、その結果を Table 1 に示す。

Table 1

出発物資	もとの試料の結晶度	処理後の物質
カオリナイト (Mesa Alta N. M.)	高	ハイドロキシソーダライト + 未反応カオリン
カオリナイト (木節粘土)	低	ハイドロキシソーダライト
ハロイサイト (Wagon Wheel Gap, Col.)		ハイドロキシソーダライト
加水ハロイサイト (伊那カオリン)	非常に低い	ハイドロキシソーダライト + 少量の A 形ゼオライト
アロフェン (飯島味噌土)	無定形	A 形ゼオライト + 少量のハイドロキシソーダライト

すべての試料は沸点 4 N 溶液処理によって、もとの構造はこわれて、新しい結晶相を示す回折線が出現する。X 線回折図形に認められる強い 6.4 Å, 3.6 Å および 2.6 Å の 3 本のピークは Borchert らによって A. S. T. M. カードに記載されているハイドロキシソーダライトの回折線と一致していることから⁷⁾、カオリン鉱物はアルカリ処理によりハイドロキシソーダライトに変化することを示している。

一方結晶度の低い加水ハロイサイトの場合にはハイドロキシソーダライトの回折線のほかに数本の弱い回折線が認められるが、これらは Breck らによる合成ゼオライト A 形の回折線と一致している。さらに結晶性構造を有しない硫酸塩鉱物であるアロフェンの場合には非常に明瞭な A 形ゼオライトの回折線が出現し、同時に弱いハイドロキシソーダライトの回折線が認められる。

カセイソーダ 4 N 溶液沸点処理によりカオリナイトはハイドロキシソーダライトに変化し、A 形ゼオライトの生成は認められないが、結晶度の低い加水ハロイサイトの場合にはハイドロキシソーダライトと同時に明らかに A 形ゼオライトが生成する。

(2) 処理濃度の影響

アルカリ処理濃度の影響を調べるためにハロイサイトおよび加水ハロイサイトを 2 N および 4 N カセイソーダ溶液によって沸点で処理したものの構造を調べた。Fig. 2 に処理試料の X 線回折図形を示す。処理濃度が高くなると、もとのカオリン構造の破壊は著しくなり、新しい物質への変化が顕著である。

ハロイサイトの場合、2 N 処理ではまだもとの構造は完全には破壊されず、一部が変化してハイドロキシソーダライトになり、同時にわずかに A 形ゼオライトの生成が認められる。4 N 処理試料ではもとのカオリン構造が

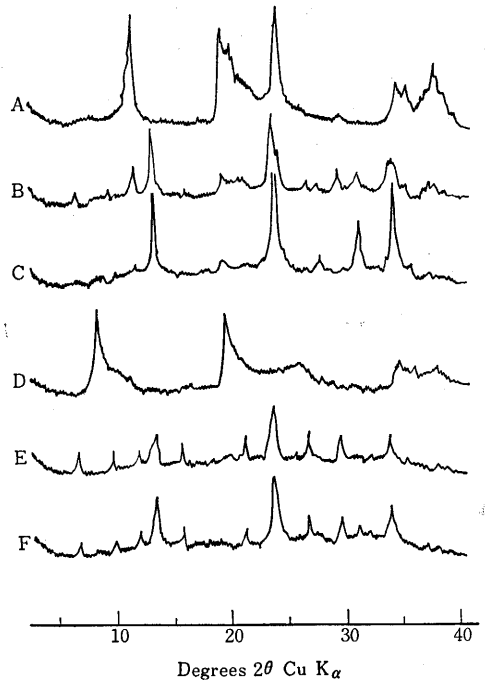


Fig. 2 X-ray diffractometer traces of halloysite and hydrated halloysite treated with various concentration of NaOH for 3 hours at boiling point.

- A. Original halloysite (Wagon Wheel Gap, Col.)
- B. Treated with 2N NaOH
- C. Treated with 4N NaOH
- D. Original hydrated halloysite (Komagane, Nagano)
- E. Treated with 2N NaOH
- F. Treated with 4N NaOH

ほとんど破壊され、ハイドロキシソーダライトの回折線が強くなり、A 形ゼオライトの回折線は消滅している。

結晶度の著しく低い加水ハロイサイトの場合には 2 N 処理によりすでにもとの構造はほとんどくずれ、ハイドロキシソーダライトと A 形ゼオライトの回折線が出現している。この場合、A 形ゼオライトの回折線はハロイサイトの場合に比較してより明瞭である。4 N 処理によりハイドロキシソーダライトの回折線は強くなり、A 形ゼオライトの回折線は非常に弱くなる。

この実験に使用した加水ハロイサイトは著しく結晶度の低い種であり、一般にハロイサイト、加水ハロイサイトの系列では、結晶度の低いものほどアルカリ処理によってもとの構造が破壊されやすく、また A 形ゼオライトが生成しやすい。

カセイソーダ濃度の影響については、濃度の低いところで A 形ゼオライトの生成が著しいが、濃度が増加するとソーダライトの生成量が著しくなり、A 形ゼオライトは消滅してゆく。一方カオリナイトの場合には結晶度の低い試料でもハロイサイトと異なり、A 形ゼオライトの生成はアルカリ濃度を変えてもほとんど認められない。

(3) 処理温度の影響

処理温度の影響を調べるために、結晶度の低い加水ハロイサイトをを用いて、これを 4 N NaOH 溶液にて 70°C, 80°C, 95°C および沸点にて処理した。これらの X 線回折図形を Fig.3 に示す。

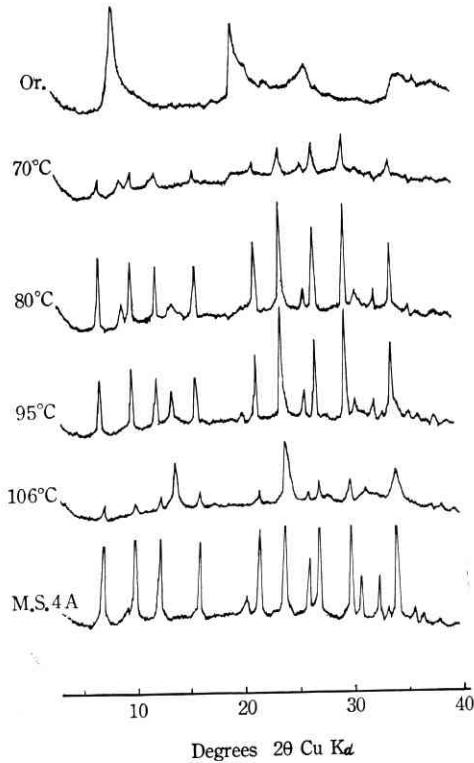


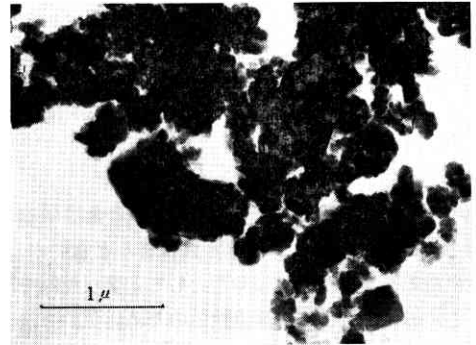
Fig.3 X-ray diffractometer traces of hydrated halloysite treated at various temperatures

処理温度の上昇とともに、加水ハロイサイトはまずもとの構造がこわれ、A形ゼオライトが生成する。80°CではA形ゼオライトの生成が明瞭になり、同時にわずかではあるがソーダライトの回折線が出現する。さらに95°Cではソーダライトの回折線が強くなり、沸点ではA形ゼオライトの回折線が非常に弱くソーダライトの回折線が強くなり、最終的にはハイドロキシソーダライトに変化したことを示している。

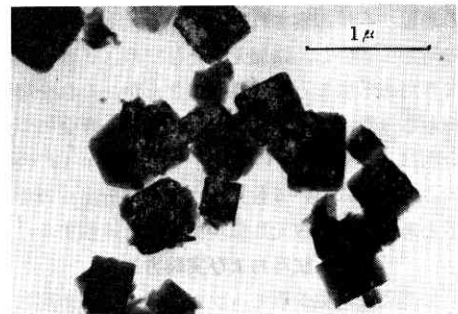
本実験の条件下では、A形ゼオライトの生成は80°C処理の場合が最も顕著である。

5. 電子顕微鏡による形態変化に関する考察

結晶度の低い加水ハロイサイトおよびアロフェンをアルカリ処理しA形ゼオライトに変化した試料の電子顕微鏡写真を Fig.4 に示す。カセイソーダによる処理条件は前者は 4 N NaOH 95°C 3時間、後者は沸点 3時間処理のものであり、ともに立方体のA形ゼオライトの結晶が認められる。しかしながらアロフェンの方がより明瞭であり、このことはX線回折図形による結果と一致して



Hydrated Halloysite (Komagane, Nagano) treated with 4N NaOH at 95°C



Allophane (Iijima, Nagano) treated with 4N NaOH at boiling point

Fig.4 Electron micrographs of sodium zeolite type A formed from hydrated halloysite and allophane

いる。

6. 総括

カオリン鉱物はカセイソーダ処理により常圧の下では最終的にハイドロキシソーダライトに変化するが、結晶度の低いカオリン鉱物、特にハロイサイト、加水ハロイサイトの系列の場合にはこの間にA形ゼオライトの生成過程が認められる。

A形ゼオライトの生成はカセイソーダ濃度、処理温度などによって変化するが結晶度の低い試料ほど生成しやすい。

A形ゼオライトはその特異な吸着特性のために利用価値が非常に大きい。出発物質として組成を定めたゲルなどを用いずにカオリン鉱物から直接A形ゼオライトが生成することは非常に興味深いと同時に工業的にも重要な意義がある。

(1966年1月13日受理)

文献

- 1) 福田, 高橋, 西村 生産研究 17, 211 (1965)
- 2) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. H. Milton, T. B. Reed & T. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 78, 5963 (1956)
- 3) 岡崎, 工化, 66, 22(1963)
- 4) 特許公報 昭40-746
- 5) 特許公報 昭40-5054
- 6) H. Takahashi & T. Sudo, Proc. 4th Natl. Conf. on Clays & Clay Minerals, Pergamon Press, New York (1956) p. 67
- 7) A. S. T. M. 11-401