

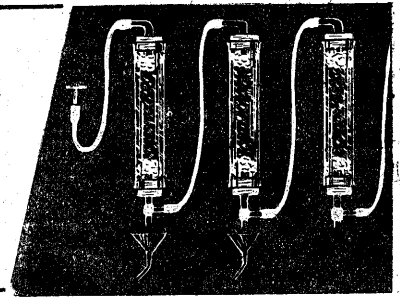
研究

ゼオライトの工業的製造

實用的な硬水軟化剤の製法

山邊 武郎・栗原 英也

助教授(應化) (應化)



(I) 緒論

a) ゼオライトに就いて ゼオライト (Zeolite) とは元來ある珪酸鹽礦物の總稱名である。これらの礦物が著しいイオン交換反應を示すことから、一般にイオン交換反應を示す無機物をゼオライトと稱している。またその日本譯「沸石」は普通、礦物にかぎつて使われるようである。さて、イオン交換反應を示す物質は數多くあつて、無機質 (主として珪酸質) のものとしては沸石類をはじめパームチット (人工の沸石類似物質)、或は海綠石、粘土等があり、有機質のものとしては炭を加工した炭質交換體或は最近有名になつたイオン交換樹脂等もある。

これらの物質の名稱は各研究者でまちまちで、ゼオライトをイオン交換反應を示す物質の總稱名とし、有機質のものを有機質ゼオライト (Organic zeolite) と唱えている研究者⁽⁴⁾もあるが、普通はイオン交換反應を示す物質を總稱してイオン交換體 (Ion-exchange) と云い、そのうち、無機質 (特に珪酸質) のイオン交換體を單にゼオライトと呼ぶようである、本報では人工の沸石類似物質即ちパームチットの製造についてのべる。

b) イオン交換反應 例へばある固體を水溶液につけるものとする。その固體は水に溶けないことが必要である。今その水溶液について固體をつける前後の成分の變化を調べると、例へば陰イオンについては全然變化がなく、陽イオンの場合にはあるイオン (即ち固體中に多く存在するイオン) は増加し、またあるイオン (即ちはじめの溶液中に多く存在するイオン) は減少したとすると、この場合イオン交換反應が起つたという。即ち一般にイオン交換反應はイオンが溶液と固相との間に適當な割合で分布されて平衡する現象である。それ故、例へばナトリウムを含むゼオライトでカルシウム等を含む硬水を濾過すると、硬水中のカルシウム等とゼオライトのナトリウムとが交換されて硬水が軟化するわけである。

陽イオン交換において、水素イオンが交換にあづからない場合、即ちナトリウム、カルシウム等の鹽基間の交換反應を特に鹽基交換と唱える。珪酸質のイオン交換體即ちゼオライトは酸性溶液では溶解反應が起つて使えないので、鹽基交換だけに使われる。言いかえると、鹽基交換を示す珪酸質無機物が即ちゼオライトであると言える。もちろん有機質イオン交換體も鹽基交換を示すけれど、

工業的にはゼオライトの方がはるかに安價なので、鹽基交換には主としてゼオライト、それ以外の交換反應にはイオン交換樹脂等が使われる。

c) ゼオライトの製造 人工ゼオライト、即ちパームチットの製造法は大分けすると濕式法と乾式法との2者になる。

濕式法は溶液間の反應によりゼオライトを製造する方法で、普通は珪酸ソーダとアルミン酸ソーダの兩水溶液を混合して沈澱をつくり、これを適當に處理すればよい、處理法については後述する。

乾式法はカオリンのような粘土成分をソーダ灰と熔融して得た融成物を水で處理して製する。

いずれの方法でも、得たものはいわゆるナトリウムゼオライトで、アルミノ珪酸ソーダの水和物 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) である。この式の m と n については後でのべる。(第2表)

濕式法で得たものと乾式法で得たものとは、凡ゆる點で濕式法のものの方が性質良好であると報告されている

濕式法は普通、液をアルカリ性で反應させるが、缺點としては、出來たゼオライトが脆弱で、適當な硬度のものを得がたいことであり、この點に製造の苦心があるわけである。

d) ゼオライトの試験 こうして得たゼオライトの試験については、物理的性状、即ちその硬度等がむしろ重要であるが、適當な方法が見つからないので定性的な觀察程度に止めた。ここでは主としてイオン交換試験について考えることとする。

理論的にイオン交換反應の平衡等を研究する場合は別として、實際にゼオライトを製造したり、また、入手した場合に、大體次の3點を知ることが必要であると思われる。

(A) イオン交換體であること

(B) 單位量當りの交換量 (交換容量)

(C) 加えた溶液及びゼオライト中の鹽基に對する交換率

さて、ゼオライトは普通、硬水軟化剤として使うのでその試験もこの目的に沿つて行つた。即ち一定量のナトリウムゼオライトを鹽化カルシウム (CaCl_2) の溶液の一定量で處理して、その變化を調べたのである。

(A) の条件は、溶液の処理前後の Cl^- の増減 (即ち吸着量) を調べてその変化がなく、 Ca^{++} の減少が見られるときは、このものがイオン交換体であることが立証される。

(B) と (C) の条件はゼオライトの成分と試験に使った量 (重量または容積)、加えた鹽化カルシウムの濃度と容積とが分つていれば各々の場合についてこれを求めることができるが、一定の値を得ることが不可能である。これを一定にするためには、加える鹽化カルシウムの量 (厳密には濃度及び容積)、を一定にする必要があり、そのためには次にのべる對稱法を用いた。

對稱法は Jenny⁽¹⁾ によるもので、加える溶液中の鹽基 (Ca^{++}) の量と、ゼオライトの鹽基 (Na^+) の量とを同當量にして、その交換量を調べる方法である (Ca^{++}) は 2Na^+ と交換するので、 $\frac{1}{2}\text{Ca}^{++}$ と Na^+ 、即ち當量の交換が行われる)。この方法によると (C) の交換率は加えた溶液に對してもゼオライトに對しても同一で、これを百分率で表わすことができる。この百分率を Jenny は Symmetry value (對稱價) と名づけた。

(II) 實驗方法とその結果

a) 製造法 濕式法によるゼオライトの製造法としては珪酸ソーダとアルミン酸ソーダとを加えて得た沈澱を處理する方法が最も普通に行われる。しかしながら製造條件に關しては、特許報文中にも全然記載がない。筆者は實驗の結果から、加える兩物質の割合と、その濃度がキーポイントである事を知つた。

種々の濃度の兩溶液を冷溶液のまま種々の割合に混合して寒天狀の沈澱をつくり、これを約 300 cc にうすめる。次にこれを湯煎上でときどき攪拌しながら 2 時間加熱して濾過を容易にし、プフナー漏斗で濾過し、なお温湯で數回洗滌して可溶分特にアルカリを除き、かくして得たケーキ狀の白色沈澱を 80°C に乾燥した上、粉碎して適當の粒度のものに仕上げたのである。その成分、性状等を調べた結果を第 1 表、第 2 表に總括する。

第 1 表 ゼオライトの製造條件

實驗 番號	珪酸ソーダ		アルミン酸ソーダ		L	モル混 合比 $\text{SiO}_2/$ Al_2O_3
	SiO_2 モル 濃度 (モル/l)	容 積 (cc)	Al_2O_3 モル 濃度 (モル/l)	容 積 (cc)		
A ₂	6.4	41	0.5	101	0.65	5.2
A ₄	"	45	"	67	0.78	8.6
B ₁	5.8	20	0.9	30	1.2	4.3
B ₄	"	40	"	30	1.3	8.6
B ₇	1.9	120	0.3	90	0.14	"
C ₁	2.1	150	0.3	150	0.16	7.0

註 1. B₇ は B₄ の原料を夫々 3 倍にうすめたもの。
2. 珪酸ソーダは若干の Al_2O_3 を含んでるが省略して考える。

第 2 表 ゼオライト性状・成分

實驗 番號	粒 度	性 状	m	n
A ₂	0.14~0.50mm	脆 し	3.2	15
A ₄	"	硬脆し	4.2	25
B ₁	"	脆 し	—	—
B ₄	"	硬度良し	—	—
B ₇	"	硬度良く 質 均 一	3.6	6
C ₁	0.1~2.5mm	硬度良く 質 均 一	—	—

註 B₁, B₄, C₁ はその性状を調べただけで試料の成分は調べてない。

第 1 表のモル混合比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は混合溶液の珪酸ソーダ中の SiO_2 とアルミン酸ソーダ中の Al_2O_3 とのモル比であり、表中の L は混合溶液における SiO_2 モル濃度と Al_2O_3 モル濃度との積で、ちょうど溶解積のような意味を持つたものである。

第 1 表の条件と第 2 表の結果とから、次のことが明らかである。モル混合比が大 (7 以上) になると、その性状が良好になる。また混合溶液の L が B₇, C₁ の 0.14~0.16 の程度に小さくなると、質の均一-のものが得られる。A₄, B₄ 等が劣るのは濃度過大のためで溶液を混合した瞬間に沈澱が生じ、反應が均一に行われなからである。もちろんこの値が小さすぎると沈澱の生成が充分でないから、B₇, C₁ の 0.15 程度がよいようである。

また前記のように、出來たゼオライトの成分が $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m \cdot \text{SiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ であることはすでに明瞭であるが、m と n については第 2 表の如く $m=3\sim 4$, $n \geq 6$ という結果を得ている。m のほぼ一定であることから、原料の配合比、濃度等が異つても、ほぼ一定の組成のゼオライトを得ることは明かであり、n の最低値が 6 であるから水分を $6\text{H}_2\text{O}$ 程度まで下げ得ることが確められた。ただしこの水分は鹽基交換に必要であつて、これを完全に除くとその能力はなくなる。なお Na_2O と Al_2O_3 とが 1:1 で結合することも確められている。⁽²⁾ 結局いろいろの報告等を参照するとゼオライトの成分は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ であると言える。

原料の珪酸ソーダは大體において $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (C₁ は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$) の成分を有し、アルミン酸ソーダは $32\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の成分を有するものを使用した。

これを混合してゼオライトをつくる場合、過剰の可溶性分、特にアルカリについては大體次のような結果を得ている。即ち乾燥の際アルカリが残っていると、出來たゼオライトが強靱になる點は好いとしても、一方乾燥が非常におそくなるし、また鹽基交換の場合アルカリは有害で、且ゼオライトの表面は OH^- を吸着するらしく、洗滌によるアルカリの除去は非常に困難であるから、最

初の洗滌の際なるべくアルカリを除いて粉碎成形し、再び洗滌してアルカリを完全に除いてから空気乾燥することが必要である。成形したものを再び高温（80°C）に乾燥すると形がくずれて脆くなる恐れがある。しかし上記試料は C₁ を除き試料の再洗滌は行っていない。

原料が混濁している場合には、透明な液を得るために濾過を行う。珪酸ソーダの濾過は SiO₂、モル濃度 2.0、アルミン酸ソーダの濾過は Al₂O₃、モル濃度 0.9 程度で濾紙で透明な濾液が得られる。

b) 試験 試験についてはすでに発表したもので、ここでは簡単にのべておく。

前記のように、加える鹽化カルシウムの量をゼオライト中の Al₂O₃ % に對應した鹽基の量より計算して出す。ただし液はゼオライト 3g に對し 150~160cc の容積（蒸溜水を加えて）に保つ。ゼオライト中の遊離アルカリは豫め中和しておき、それに要する 0.1N HCl の cc 数を *b* とする。ゼオライト中の母液を完全に除くため、十分に洗滌し 250cc にうすめたものを検液として使つた。

そこでこの検液の 25cc をとり、一つは 0.1N AgNO₃ で滴定してその cc 数を *a* とし、一つはいわゆる硬度測定法によつて Ca⁺⁺ を 0.1N HCl cc 数に換算した値として V₂ を得る。

上の測定値 *a*, *b*, V₂ 及び加える鹽化カルシウムの濃度 *N* 規定、容積 *V*cc, ならびに試料 *x*g が分ると對稱價、交換量、吸着量等が計算できる。對稱價は %, 後の二者は mE/g (mE ミリ瓦當量數) で表わす。

$$\text{對稱價} = \frac{0.1[10 \times a - 10 \times V_2 - b]}{N \times V} \%$$

$$\text{交換量 mE/g} = \frac{0.1[10 \times a - 10 \times V_2 - b]}{x}$$

$$\text{吸着量 mE/g} = \frac{N \times V - 0.1[10 \times a - b]}{x}$$

註 交換量はゼオライト 1cc 當りの mE の方が實用的であるがここでは 1g 當りの mE を用いた。

試料 A₂, A₄, B₇ について第 3 表にその結果を示す。

第 3 表 ゼオライトの試験結果

實驗 番號	<i>x</i>	<i>N</i>	<i>V</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	V ₂
A ₂	3.0	0.68	13.6	4.1	9.6	5.3
A ₄	"	"	10.0	2.7	7.1	4.4
B ₇	"	0.50	23.6	6.3	12.1	6.7

新刊 轉位齒車 東京工大教授工博 中田 孝 著

本書に述べられている轉位齒車は従來の齒切工具を使つて、それに多少の計算を加えただけで、設計者の思いのままの嶄新な齒型が得られるものである。著者は長年

實驗 番號	對稱價 %	交換量 mE/g	吸着量 mE/g
A ₂	42	1.3	0.0
A ₄	35	0.8	0.0
B ₇	41	1.6	0.1

以上の結果によれば對稱價はほとんど差異がなく、交換量は水分の少ないものほど多く、吸着量は交換量に比較して無視できる。

(III) 結 論

a) ゼオライトの製造 工業的に有用なゼオライトの製造は次のように行うことができる。市販の珪酸ソーダとアルミン酸ソーダの溶液をモル混合比 SiO₂/Al₂O₃ を 7:1 以上とした混合溶液の (SiO₂ モル濃度) × (Al₂O₃ モル濃度) 即ち *L* を 0.15 程度になるようにして冷溶液のまま混合する。原料は豫め沈澱物を除いて透明としておく。混合によつて寒天状の沈澱ができるので、これを湯煎上でときどき攪拌しながら數時間加熱し、濾過し、ついで洗滌して得たケーキ状の白色沈澱を 80°C で乾燥し、このとき適當に乾燥したときに沈澱をナイフで切つて細かくすると乾燥が速やかになる。⁽³⁾ これを粉碎して適當の粒度 (0.1~2.5mm 程度がよい。0.1~0.5mm 程度では細かすぎる) のものとし、再び水洗してアルカリを完全に除いたものを試料とする。C₁ はこの方法で得たもので、大體使用に差支えない程度のものである。

b) ゼオライトの試験 ゼオライトの試験は對稱法で行い濾液の Cl⁻, Ca⁺⁺ を測定すれば、これから對稱價、交換量、吸着量を計算することができる。試験の結果は對稱價 35~42%, 交換量 0.8~1.6mE/g, 吸着量 0.0~0.1 mE/g の程度で、對稱價はほとんど變化がなく、交換量もその水分を考えるとほとんど變らない。また吸着量は交換量にくらべて無視できる程度で、この結果鹽基交換 (イオン交換) が行われていることが證明できる。

本實驗は淺岡元教授指導の下に實施したもので、同博士に厚く感謝する次第である。

文 献

- (1) H. Jenny, J. Phys. Chem. 36, 2217 (1932)
- (2) 淺岡, 山邊, 工化, 50, 31 (1947)
- (3) 米特許 1,990, 751 (1935)
- (4) R. Ril y, Paper Trade J., 107, 74 (1933)

この轉位齒車に關し獨創的な研究をしているが、その結果をできるだけ平易に書きまとめ、機械設計者はもちろん特に工員にも理解してもらふよう努めている。技術者並に工學方面の學生に一讀をおすすめする。

A 5 250 頁 定價 300 圓 于 35 圓
誠 文 堂 新 光 社 發 行