シャプチロルフッ石凝灰岩の水酸化ナトリウム処理によるX型フッ石の合成

Synthesis of the Zeolite Type X from Clinoptilolite bearing Tuffs by the Treatment with Sodium Hydroxide

根 岸 敏 雄 (Toshio Negishi)*

中 村 元 (Hajime Nakamura)*

1. 緒 言

フッ石の合成に関しては多くの研究がある。国外に於ては Barrer¹⁾, 国内では永井彰一郎²⁾³⁾ 等が草わけ的研究をしている。その後多くの研究者により種々な方法でほとんどのフッ石の合成結果が報告され、主として特許公報に発表されている。出発物質として考えられるものはシリカゲル、アルミナゲルが一般的なものでも理想組成からの結晶化がなされている。最近は天然のケイ酸塩鉱物を出発物質としたフッ石の合成についての報告もある。この方法は原料となる天然産のケイ酸塩鉱物を加熱処理、物理的摩砕などにより無定型にした後アルカリとともに加熱して結晶化するものである。カオリン、アロフェンなどの $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ が 1 : 1 に近い鉱物から A 型フッ石をつくる方法が良く知られている。また高橋、西村らは上記のような前処理をすることなくアロフェン、カオリン鉱物から A 型フッ石を合成している⁴⁾⁵⁾。A 型フッ石の生成の場合にはケイ酸等の添加を必要としないがケイ酸ナトリウムを添加した場合には X 型フッ石が合成される。天然のケイ酸塩鉱物のうち SiO_2 に富んでいる火山ガラスを出発原料としてフッ石(フォージスフッ石類似)を合成したものについては須藤等の報告がある⁶⁾。

今報告では天然に産するシャプチロルフッ石凝灰岩を化学的前処理や無定型

* 住石コンサルタント株式会社

にする物理的操作なしに、また何ら添加物を加えることなく NaOH と NaCl の混合溶液で 100°C で処理することにより X 型フッ石を合成しその合成されたフッ石について若干の鉱物学的研究を行なったので報告する。

この研究をすすめるにあたり御指導いただきました東京教育大学須藤俊男教授に深甚な謝意を表します。研究の便宜を与えて下さった住友石炭鉱業株式会社、住石コンサルタント株式会社ならびにサンゼオライト工業株式会社に心よりの謝意を表します。また研究室内での作業について様々御便宜を与えていただいた下田右博士をはじめとする東京教育大学鉱物学研究室の皆さまに心よりの感謝の意を表します。

2. 出発物質

出発物質として用いた試料は秋田県山本郡二ツ井町産のシャプチロルフッ

第1表 ニツ井町産シャプチロルフッ石のX線粉末回折資料

d (Å)	I
8.98	19
7.97	4
6.76	2
5.95	1
5.22	3
5.10	5
4.65	2
4.48	1
4.33	1
4.08	4
3.97	15
3.92	8
3.71	1
3.53	2
3.41	6
3.33	3
3.16	6
3.12	3
3.07	3
2.97	7
2.80	4
2.74	3
2.69	1
2.54	1
2.43	2

石を多量に含む凝灰岩である⁷⁾。このシャプチロルフッ石のX線粉末回折線表を第1表に示した。シャプチロルフッ石とキフッ石との違いについてはX線粉末回折線からは区別がむづかしく最近は熱的性質の差異を用いてなされるが、本試料は 600°C 加熱でも安定であるのでいわゆるシャプチロルフッ石である (第1図)。この試料はX線粉末回折線ではほとんど純粋なシャプチロルフッ石であるが、鏡下でみると他に少量のクリストパル石、セキエイ、チョウ石および火山ガラスが含まれている。化学組成は第2表に示すごとく一般的なシャプチロルフッ石凝灰岩に較べて Na₂O が多いのが特徴的である。SiO₂/Al₂O₃ は 11.5 でありシリカ分の多い凝灰岩である。

このシャプチロルフッ石凝灰岩を粉碎して 200 メッシュ以下としさらにメ

第1図 ニツ井産シャブチロルッフ石の加熱によるX線粉末回折図形の変化 (CuK α , 図中下の数字は 2θ を表わす)

第2表 出発物質としたシャブチロルッフ石の化学分析値

SiO ₂	66.80
TiO ₂	0.90
Al ₂ O ₃	9.76
Fe ₂ O ₃	0.55
MnO	non.
MgO	0.47
CaO	0.68
Na ₂ O	3.00
K ₂ O	3.00
H ₂ O ⁺	7.16
H ₂ O ⁻	7.86
P ₂ O ₅	0.05
total	100.23

ノウ乳鉢ですりつぶし他にシリカ分やアルミナ分を何ら添加することなくそのまま出発物質として用いた。

3. 実験方法

前記の試料を原料とし各 2g ずつ三角フラスコにとりこれに NaOH と NaCl の混合溶液 50 cc を加える。この NaOH, NaCl の濃度を様々な割合に変化させる。この分散液を水蒸気浴上で 1～5 時間の各時間加温する。加温中は蒸発による溶液の濃度変化を附ぐため水流冷却管を三角フラスコにとりつけて加温する。通常に加温操作で溶液の温度は 98～100°C に保たれる。今回実験した条件は NaOH 濃度 4～12%, NaCl 濃度 5～20%, 時間 1～5 時間の各条件で行なった。

4. 実験結果

実験した条件は NaOH 4 %, 6 %, 8 %, 10 %, 12 %, NaCl 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 時間 1 h., 2 h., 3 h., 4 h., 5 h. でそれぞれの組合せについて行い生成物をよく水洗した後X線分析し生成物の判定をした。実験結果を第2図に示

第2図 NaOH, NaCl の種々な条件での反応生成物

- × 未反応
- ホウソーダ石
- ホウソーダ石 > X型フッ石
- △ ホウソーダ石 < X型フッ石
- △ X型フッ石

した。NaOH 4 % および 6 % で NaCl 10 %, 20 % を加えた反応は 5 時間以内の処理では何ら変化がみられない。NaOH 8 % 以上になるとX型フッ石およびホウソーダ石の生成がみられる。NaOH 12 % になるとホウソーダ石の生成が顕著となり NaOH 12 %, NaCl 20 % では全くホウソーダ石となりX型フッ石の生成はほとんどみられなくなる。ホウソーダ石とX型フッ石はほとんど全ての結果に共生して現れているがX型フッ石だけが得られる最も適当な条件は、Na

OH 8 %, NaCl 15 % で 5 時間処理した場合と NaOH 10 %, NaCl 10 % で 4 時間処理したときである（後者の条件の場合はわずかであるがホウソーダ石が共生している）。

実験結果からX型フッ石およびホウソーダ石の生成について考察すると次に示す2つの経路が考えられる。

- (1) シャプチロルフッ石→非晶質→X型フッ石→ホウソーダ石
- (2) シャプチロルフッ石→非晶質→ホウソーダ石

(1)の経路をとる反応は NaOH 濃度が低い領域でみられる。(2)の経路の反応は NaOH 濃度が高いときにみられる。NaOH 10 %, NaCl 10 % のときの反応が 3 時間ではホウソーダ石がX型フッ石より多いが 4 ~ 5 時間にかけてはX型フッ石がホウソーダ石より多くなってくる。これはホウソーダ石→X型フッ石という反応があるのではなく、4 ~ 5 時間の反応のときに(1)の経路の反応が特徴的にあらわれたためみかけ上X型フッ石がホウソーダ石より多

くなったものと考えられる。(1), (2)の経路のうちどちらを選ぶかはアルカリ濃度, 温度, 時間などによって定まる。これらの反応はカオリン鉱物やアロフェンなどにシリカゲルを添加してX型フッ石を生成するときの機構と全く同じである⁸⁾。

5. 合成X型フッ石の性質

最適条件で得られたX型フッ石についてX線粉末回折分析, 示差熱分析, 塩基交換能測定, ガス分離試験, 電子顕微鏡による観察などの実験を行なった。

a) X線粉末回折分析

得られた試料を通常の粉末法で回折分析した。X型フッ石は天然に産するフォージャスフッ石と同じものであり Barrer 等(1956)⁹⁾の示した Ca に富むフォージャスフッ石と良い一致を示している。この回折線のうち面指数のはっきりしているもの 15 本をとり出し Strunz (1955)¹⁰⁾のフォージャスフッ石のモデルにしたがい Q-value が最低になるように α を計算した (第3表)。

第3表 X型フッ石のX線粉末回折資料

d (Å)	I	Q (obs)	Q (calc)	$\Delta Q \times 10000$	h k l
14.597	100	0.0047	0.0048	-1	111
8.926	30	0.0126	0.0128	+2	220
7.557	15	0.0175	0.0175	0	311
5.749	40	0.0303	0.0303	0	331
4.818	10	0.0431	0.0431	0	333, 511
4.425	40	0.0511	0.0510	+1	440
3.957	20	0.0639	0.0638	+1	620
3.814	100	0.0687	0.0685	+2	533
3.645	10	0.0753		...	
3.342	100	0.0895	0.0893	+2	642
.....	...		0.0941	...	553, 731
3.184	40	0.0986		...	
3.046	15	0.1078	0.1084	-6	644, 820
2.947	15	0.1151	0.1148	+3	660, 822
2.887	50	0.1200	0.1196	+4	555, 751
2.795	20	0.1280	0.1276	+4	840
2.740	10	0.1332	0.1323	+9	911
2.665	15	0.1408	0.1403	+5	664
2.623	10	0.1453	0.1451	+2	931
2.450	10				

2.406	15				
2.207	15				
2.120	10				
2.081	10				
1.951	10				
1.767	10				
1.720	10				
1.601	10				

その結果 $a=25.04\text{\AA}$ となり Strunz の示したフォージヤスフッ石の $24.65\text{\AA}$ より大きくなっている。高橋等 (1967)¹¹⁾ が結晶度の低いハロイサイトからアルカリ処理によりつくったA型フッ石についても通常のA型フッ石よりも格子空孔が大きくなっているという報告があり。それと同じことが合成したX型フッ石にもみられていることになる。

b) 熱的性質

試料の 150°C ずつ1時間ごとの加熱後のX線回折線像を第3図に示した。また示差熱分析曲線を第4図に示した。X線回折線は 600°C まで全く変化がなく 750°C で非晶質となり 900°C で霞石に変化する。天然の霞石¹²⁾ のX線データとあわせて比較したものを第4表に示してある。示差熱分析曲線は $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ にかけての幅広い吸熱反応と 910°C の鋭い発熱反応がみられる。吸熱反応は吸着水およびフッ石水の連続脱水、発熱反応は霞石に転移するときの反応と考えられる。Breck 等¹³⁾ によればX型フッ石の化学式は $\text{Me}_{(56+x)}^*\text{F}_{72}$

第3図 X型フッ石の加熱によるX線粉末回折図形の変化
(CuK α , 図中下の数字は 2θ を表す)

* NaOH で処理しているのでこの場合 Me はほとんど Na が占めていると考えられる。

第4図 X型フッ石の示差熱分析曲線

第4表 霞石のX線粉末回折資料

I X型フッ石の900°C加熱生成物
II 朝鮮産霞石

I		II	
b (Å)	I	d (Å)	I
8.67	20		
5.01	30	4.67	6
4.33	50	4.35	18
4.19	90	4.21	50
3.85	110	3.87	65
3.68	10	3.66	10
3.28	90	3.29	65
3.21	30	3.23	10
3.01	100	3.03	72
2.88	50	2.894	40
2.58	30	2.585	24
2.49	20	2.508	17
2.40	20	2.411	17
2.34	60	2.356	40
2.31	40	2.315	25

$[(\text{AlO}_2)_{56.4x}(\text{SiO}_2)_{136-x}] \cdot 260 \sim 264 \text{H}_2\text{O}$ と表される。 $x=38$ のときの化学組成は霞石水和物と非常に近いものとなる。したがって910°Cに加熱することにより容易に霞石に移したと考えられる。

c) 塩基交換容量

Scholenberger 氏法に準じた方法¹⁴⁾で塩基交換能を測定した。試料 0.5 g を石英粒とともに浸出管につめ、1 規定 NH_4COOH (pH 7) 50 cc, 80% エチルアルコール (pH 7) 50 cc, 10% KCl 100 cc をつぎつぎに流下せしめ最終浸出液をキエルダール法により蒸留し NH_4^+ を測定した。

出発物質のシャプチロル沸石凝灰岩の交換能は 168.5 m.e./100 g であったが、合成したX型フッ石は 282.5 m.e./100 g という高い値を示した。

Breck の示した化学式から Na が全て置換するとしたときの理論的交換能を求めると 322 m.e./100 g となる。したがって今回合成したX型フッ石の純度は約 88% ($282.5/322.0 \times 100\%$) 位と考えられる*。

d) ガス分離

合成したX型フッ石をカラムにつめカラム温度 20°C, キャリヤガス He, 流量 20 ml/min. でリンデ

* フッ石の含有量測定法については一緒に含まれる非晶質物質の定量が困難なため確立された方法はない。88%という値も化学式を仮定してのものであり他に交換性物質がないとして考えているから推定程度の値である。

社のX型フッ石（商品名13X）とガスクロマトグラムの比較をした（第5図）。使用したガスは炭鉱内で発生する坑内ガスを用いた。成分は CH_4 、 CO を主とする空気との混合ガスである。

リンデのX型フッ石は O_2 、 N_2 、 CH_4 を完全に分離するが今回合成したX型フッ石は O_2 と N_2 の分離性が全くなく CH_4 の保持時間も非常に短くなっている。フッ石のガスに対する分離性はその空孔の大きさ、表面状態などで微妙に変化する¹⁵⁾¹⁶⁾のでおそらく今回合成したフッ石が $a=25.04\text{\AA}$ と一般のX型フッ石の $a=24.5\sim 25.0\text{\AA}$ より幾分大きいのがガス分離性の違いの1つの理由と考えられる。

e) 電子顕微鏡による観察

出発物質として用いたニッ井産のシャプチロルフッ石凝灰岩中のフッ石はハロイサイトのようなパイプ状の形態を示している（第6図）。このパイプ状の大きさはおよそ $0.3\mu\times 0.05\mu$ ぐらいで非常にこまかい。これをアルカリ処理した後の生成物でX線粉末回折ではX型フッ石のみが認められる試料の電子顕微鏡写真を第7図に示した。これにも短冊状あるいはパイプ状の物質が認められるがこれは未反応のシャプチロルフッ石が残っているものと考えられる。また比較的細かく略四辺形をした物質があるがこれがX型フッ石の形状と思われる。形が小さくまたはっきりした形態をとっていないのは反応が十分に行なわれていないためと考えられる。

6. ま と め

天然産のシャプチロルフッ石凝灰岩を出発物質として、何ら前処理するこ

第5図 X型フッ石のガスクロマトグラム
A リンデ13X
B 今回合成したX型フッ石

となく湯浴上で NaOH, NaCl とともに処理することにより容易に X 型フッ石を合成した。この反応は NaOH 濃度が低い領域ではシャプチロルフッ石→非晶質→X 型フッ石→ハウソーダ石という経路をとり, NaOH 濃度が高い領域ではシャプチロルフッ石→非晶質→ハウソーダ石という経路をとった。このようにして得た X 型フッ石の純度は塩基交換容量から推定すると約 88% であった。格子定数は $a=25.04\text{\AA}$ で一般の X 型フッ石 (リンデの 13X 等) よりも幾分大きなものでありガス分離性もリンデの 13X と異なり N_2 , O_2 の分離がみられなかった。(1969 年 11 月 28 日 受理)

文 献

- 1) R. M. Barrer : Proc. of the International Symposium on the Reactivity of Solids, Gothenburg (1952)
- 2) 永井彰一郎 : 工化誌, **38**, 732 (1935)
- 3) 永井彰一郎 : 窯協誌, **44**, 531 (1936)
- 4) 高橋 浩・西村陽一 : 生産研究, **18**, 95 (1966)
- 5) 高橋 浩・西村陽一 : 化学雑, **88**, 528 (1967)
- 6) 後藤俊男・松岡正近 : 鉱物雑, **3**, 514 (1958)
- 7) 本多朗郎・根岸敏雄 : 粘土科学, **7**, 62 (1968)
- 8) ゼオライトとその利用編集委員会 : ゼオライトとその利用, 124 (1967)
- 9) R. M. Barrer and J. W. Baynham : J. Chem. Soc., 2882 (1956)
- 10) H. Strunz : Naturwiss., **42**, 485 (1955)
- 11) 高橋 浩・西村陽一 : 化学雑, **88**, 528 (1967)
- 12) 富田克利 : 岩鉱, **58**, 55 (1967)
- 13) W. Eitel : Silicate Science, 496 (1966)
- 14) 渡辺 裕・安野純之 : 粘土科学, **5**, 32 (1966)
- 15) 鳥居一雄・浅賀 質・山崎 拓 : 工化誌, **72**, 661 (1969)
- 16) 鳥居一雄・浅賀 質・山崎 拓 : 工化誌, **72**, 664 (1969)

第6図 出発物質としたシャブチロルフッ石の電子顕微鏡写真
(図中の長さは 1μ を表わす)

第7図 X型フッ石の電子顕微鏡写真
(図中の長さは 2μ を表わす)