カルシウム欠損型トバモライトの常圧合成と二酸化炭素の吸着能

安江 任・浅野剛太・小嶋芳行・荒井康夫

日本大学理工学部工業化学科, 101 東京都千代田区神田駿河台 1-8

Synthesis of Calcium-Deficient Tobermorite under Atmospheric Pressure and Its CO₂ Adsorption Ability

Tamotsu YASUE, Gota ASANO, Yoshiyuki KOJIMA and Yasuo ARAI

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University,
1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101

[Received April 22, 1993; Accepted August 18, 1993]

Synthesis and CO₂ adsorption ability of calcium-deficient tobermorite were investigated. The calcium-deficient tobermorites with Ca/(Al+Si) atomic ratios lower than that of the theoretical composition, 0.83, were prepared by the reaction in the system CaCl₂-Na₂SiO₃-AlCl₃-H₂O under atmospheric pressure. The calcium-deficient tobermorites were characterized by means of X-ray diffraction, thermal analysis (TG-DTA), infrared spectroscopy and chemical analysis. The calcium-deficient tobermorite was formed from starting solutions with Ca/(Al+Si) atomic ratios lower than 0.95. Most Ca²⁺ ions existing in interlayers of the tobermorite, 20% of total Ca²⁺, were removed successively by decreasing the initial Ca/(Al+Si) atomic ratio from 0.95 to 0.70, and then the basal spacing of the calcium-deficient tobermorite expanded by replacing one Ca²⁺ ion site with two Na⁺ ions until the atomic ratio of 0.7. However, the layer structure of the tobermorite was destroyed at the atomic ratios below 0.7. The amount of Na⁺ ions to compensate for charge deficiency in calcium-deficient tobermorites obtained at an initial Ca/(Al+Si) atomic ratio of 0.7 and initial Al/(Al+Si) atomic ratio of 0.10 was changeable by number of washings with pure water. The composition after washing was expressed by the formulas of Ca₄Na_{0.4}[(Al+Si)₆O₁₁H₂]₄·4H₂O including ion defects after ten times washings (5 g/dm³ H₂O) and Ca₄Na_{2.1}[(Al+Si)₆O₂₂H₂]₄·4H₂O after one time washing (5 g/100 cm³ H₂O). The maximum exchange capacity for Na⁺→K⁺ of Na⁺ present in the calcium-deficient tobermorite was 95 meq/100 g irrespective of the amount of Na⁺. The adsorption capacity of CO₂ at 60°C in the tobermorite increased with increasing Na/(Al+Si) atomic ratio and reached a maximum value of 3.0 mmol/g at the atomic ratio of 0.36. The desorption of CO₂ and adsorption of Na⁺ progressed simultaneously on washing the tobermorite which adsorbed CO₂ with 1 N NaCl solution. Accordingly the tobermorite washed with NaCl solution was available as CO₂ adsorbent. When the adsorption and desorption were repeated many times, the formation of CaCO₃ originated from partial carbonation in the tobermorite was unavoidable, and consequently, the adsorption capacity of CO₂ decreased successively with increasing recycle number. On the other hand, when the calcium-deficient tobermorite after desorption of CO₂ was heated at 200°C, its adsorption capacity was kept at 2.0 mmol/g even after using five times.

Key-words: Calcium-deficient tobermorite, Cation exchange, Adsorption of CO₂, Synthesis under atmospheric pressure, CaCl₂-Na₂SiO₃-AlCl₃-H₂O system

1. 緒 言

ケイ酸カルシウム水和物に属するトバモライト (Ca₅(Si₆O₁₈H₂)·4H₂O) は ALC (オートクレーブ処理軽量コンクリート), 軽量耐火建材, 保温断熱材などの主要構成成分として工業的に極めて重要な素材である。

一般にトバモライトは石灰-シリカ系スラリーから 160~180°C, 飽和蒸気圧 6~8 kgf/cm² 程度の水熱処理によって合成されており, 原料の種類, 粒度, 混合状態などによって生成物の組成, 形態が著しく異なる。著者らは, 液相反応におけるカルシウム化合物の合成過程で反応溶液の組成を変化あるいは第 3 成分を添加し, カルシウム化合物を組成制御することによる新しい機能性材料の開発について一連の基礎的研究を行っている^{1)~3)}。既に, CaCl₂-Si(OC₂H₅)₄-AlCl₃-H₂O 系水溶液から Ca/(Al+Si) 組成を原子レベルで均一反応させることによる精密な組成制御を目的として, アルコキッド法による Al³⁺ 置換型トバモライトの大気圧での湿式合成とそのイオン交換性について報告した^{4)~6)}。

本研究では, シリカ原料として比較的安価である水ガラスを用いる CaCl₂-Na₂SiO₃-AlCl₃-H₂O 系水溶液反応において, Ca/(Al+Si) 組成を任意に制御した Ca²⁺ 欠損及び Al³⁺ 置換型トバモライト (以下, Ca²⁺ 欠損型トバモライト) の大気圧下における湿式合成と合成物のイオン交換性及び CO₂ の吸着性などについて検討した。すなわち, トバモライトの構造は不規則配列の SiO₃ 鎖と規則性の高い CaO 多面体鎖を基本単位層とする層状構造であり, 層間には水分子と Ca²⁺ イオンが存在する。とくに, この CaO 多面体鎖の層間の結合は層相互間の結合に比べて強固であるために化学組成, 合成条件の影響をうけにくい。

一方, 不規則配列の SiO₃ 鎖は Si⁴⁺→Al³⁺ 置換及び層間 Ca²⁺ イオンの交換などが容易におこる。トバモライトのイオン交換性については数多くの報告^{7)~18)}がある。この

イオン交換性は一般に SiO_3 鎖中の一部を Al^{3+} 置換することによる電荷不足の補正及び層間の Ca^{2+} のイオン交換に起因する。しかし、層間に位置する全体に対して20%の Ca^{2+} が他の金属イオンと置換するように組成制御した Ca^{2+} 欠損型トバモライトの特性についての報告は見当たらない。

とくに、本報では $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比の組成制御によって $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 置換及び層間中の Ca^{2+} の一部がトバモライトの構造を維持したまま Na_2SiO_3 中の Na^+ と置換して電荷のバランスをとった Ca^{2+} 欠損型トバモライトを合成することによって、イオン交換性の高いトバモライトの合成を期待したものである。更に、この Na^+ イオンを取り込んだ新しい Ca^{2+} 欠損型トバモライトは地球の温暖化の原因となる CO_2 に対する吸着能もすぐれていることが明らかとなったので以下報告する。

2. 試料及び実験方法

2.1 試料

$\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系反応による Ca^{2+} 欠損型トバモライトの大気圧、低温合成のための原料としては、関東化学製の特級塩化カルシウム二水和物 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、塩化アルミニウム六水和物 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 及びナカライテスク製の一級メタケイ酸ナトリウム九水和物 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.93$) 試薬の所定濃度水溶液を用いた。なお、これらの溶液の調製には CO_2 ガスの吸収を避るため煮沸したイオン交換水を用いた。

また、ケイ酸カルシウム水和物 (CSH) ゲルの合成時において初期混合溶液の pH を11以上とするために関東化学製特級水酸化ナトリウム (NaOH)、及び加水分解を促進するための酸性触媒として関東化学製特級塩酸 (HCl) を添加した。

イオン交換性については $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ 型イオン交換用には関東化学製特級塩化ナトリウム (NaCl) 及び $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ 型イオン交換用には関東化学製特級塩化カリウム (KCl) を使用した。また、 CO_2 吸着能は日本酸素製 CO_2 ガス (純度99.7%) によって検討した。

2.2 実験方法

$\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系反応による Ca^{2+} 欠損型トバモライトの大気圧下における低温合成は、まず還流冷却管、温度コントロール用熱電対を設置したパイレックス製の容量 1 dm^3 の四つ口セパラブルフラスコ中にメタケイ酸ナトリウムと水酸化ナトリウム混合溶液を入れ 60°C で30分保持した。これに塩酸により pH 1 以下に調製した塩化カルシウムと塩化アルミニウムの混合溶液を添加すると一気にゲル化が促進され、ケイ酸カルシウム水和物 (CSH) ゲルが生成する。このとき、各混合溶液の $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比及び $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比は、それぞれ $0.7 \sim 1.1$, $0.05 \sim 0.20$ となるように組成を設定した。

この CSH ゲル懸濁液に所定量の純水を加え、大気圧、 95°C で5日間熟成した。この熟成によって得られたトバモライトは、十分に純水 (約 5 g 試料/ $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$) を1

回洗浄)、アセトンで洗浄、汙過、 90°C で真空乾燥した。この Ca^{2+} 欠損型による電荷の不足分は溶液から Na^+ を構造内に取り込むことによってバランスをとっていると推察される。また、合成の中間過程で得られた CSH ゲルをとりだし、飽和蒸気圧 10 kgf/cm^2 , 180°C で、CSH ゲル/水重量比 $1/2$ で2日間オートクレーブ処理することによって得た Ca^{2+} 欠損型トバモライトについても一部、常圧合成物と比較検討した。

Ca^{2+} 欠損型トバモライトのキャラクタリゼーションは X 線回折、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、赤外吸収スペクトル、熱分析 (TG-DTA) 及び比表面積などの各種測定に供した。また、 CaO , SiO_2 の定量は JIS R5202 に準じ、 K^+ , Na^+ , Al^{3+} の定量は原子吸光分析により行った。

Ca^{2+} 欠損型トバモライトの $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ イオン交換容量の測定は前報と同様、バッチ法により行った⁶⁾。また、 CO_2 ガス吸着実験は浅野らの報告を参考にした^{19),20)}。すなわち、所定温度 ($0 \sim 80 \pm 0.1^\circ\text{C}$) に保持した低温恒温水槽中にデシケータを浸漬させ、このなかに Ca^{2+} 欠損型トバモライトを十分にうすく分散させた試料容器を入れ、このデシケータ内に3時間、 CO_2 ガスを流速 $0.5 \text{ dm}^3/\text{min}$ で対流させ、試料と接触後、容器外へ流出させた。

更に、 CO_2 ガス吸着容量は試料を希塩酸分解し、発生する CO_2 を完全に追い出した後の減量変化から求めるアルカリメータを用いる重量法で行った。これは CO_2 吸着と炭酸化によって生成した CaCO_3 との含量であるので、吸着 CO_2 を純水洗浄にて脱離後、 CO_2 吸着過程で一部炭酸化によって生成する CaCO_3 量を熱分析 (TG-DTA) より求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 Ca^{2+} 欠損型トバモライトの合成

シリカ原料としてケイ酸ナトリウム溶液を用いる $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系反応による、大気圧、 95°C の低温合成では、従来の低温合成法^{21),22)} に比べて比較的短時間で高結晶性トバモライトの合成が可能となる。

Al^{3+} 置換型トバモライトの生成に及ぼすアルミニウム添加量の影響について示したのが図1である。なお、合成条件は初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比1.0, $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比 $0.05 \sim 0.20$, 大気圧下の 95°C で5日間熟成を行ったものである。アルミニウム無添加では反応は抑制され CSH (I) ゲル⁶⁾ が生成し、トバモライトへの結晶化は見られない。しかし、アルミニウム添加量の増加に伴って、CSH (I) ゲルの結晶化が促進され、 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比 0.10 では 8.24° , 29.31° , 31.91° , 49.43° (2θ) 付近に高結晶性 Al^{3+} 置換型トバモライトの特徴的な回折ピークが確認され、とくに層間の底面間隔に相当する 8.24° (2θ) 付近の回折強度は著しく増大する。しかし、 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比 0.15 以上になるとトバモライトの結晶性は低下する傾向が見られた。

一般にトバモライトの結晶化の促進にはアルミニウムの添加が有効であることが知られており、その固溶限界は

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Al^{3+} -substituted tobermorite.

Temperature : 95°C, Time : 5d,

Initial $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ atomic ratio : 1.0,

Initial $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ atomic ratio :

(a) Non-additive, (b) 0.05, (c) 0.10, (d) 0.15, (e) 0.20,

○ : CSH gel, ● : Tobermorite.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Ca^{2+} -deficient tobermorite.

Temperature : 95°C, Time : 5d,

Initial $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ atomic ratio : 0.10,

Initial $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ atomic ratio :

(a) 0.6, (b) 0.7, (c) 0.8, (d) 1.0, (e) 1.1,

○ : CSH gel, ● : Tobermorite.

10~15%程度とされている^{23)~27)}。本報で合成された Al^{3+} 置換型トバモライトもこれらの結果と一致する。したがって、以下の実験では $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.10, 5日熟成の一定条件で検討した。

一方, $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.10一定で, 初期 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比を変化させた場合の Ca^{2+} 欠損型トバモライトの X 線回折図形を示したのが図2である。初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比1.0で得られたトバモライトがもっとも高結晶性であり, これより原子比が低下すると低結晶性となる。また, $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.70以下となるとトバモライトへは結晶化せず, CSH(I) ゲルとシリカゲルの混合物となる。更に, 原子比1.1ではトバモライトの結晶性は低下する。

したがって, 初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.70が結晶性トバモライトを得るための限界であり, トバモライトの理論 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.83より15.7% Ca^{2+} が不足することになる。しかし, 後述する図3の固相の化学分析結果からは約20%程度となる。トバモライト構造中の5個の Ca 原子のうち, 層間の Ca 原子は1個存在し¹⁴⁾, この層間の20%の Ca 原子はイオン交換できるが, 骨格構造中の Ca^{2+} がわずかに交換されても, トバモライトの構造は破壊され非晶質化することが知られている¹⁶⁾。したがって, Ca^{2+} 欠損型トバモライトは骨格構造中ではなく, 層

間の Ca^{2+} が不足した構造と推察される。

また, 理論組成比より大きい初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比1.0~1.1のカルシウム過剰においては, TG-DTA 及び赤外吸収スペクトルなどの結果から少量の CaCO_3 の生成も確認される。更に, カルシウム過剰のほうが高結晶性トバモライトの合成には有効であり, また Al^{3+} 置換型トバモライト中の陽電荷不足の補正には層間の Ca^{2+} の増加も考えられている²⁸⁾。

3.2 Ca^{2+} 欠損型トバモライトの組成と形態

Al^{3+} 置換型トバモライトの理論組成比は $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.83であり, このうち層間に存在する20%の Ca 原子 ($\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.17) はイオン交換可能であり, たとえば Mg^{2+} などの2価陽イオンとの交換によってトバモライトの骨格構造を保持する¹⁶⁾。したがって, Ca^{2+} 欠損型トバモライトにおいては層間の Ca^{2+} 不足の電荷を補正するために2倍量の Na^+ イオンが構造内に導入されるものと推察される。

図3は Ca^{2+} 欠損型トバモライトの固相組成と初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比との関係について示したものである。初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比が増大しても, トバモライト中の $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 及び $\text{Na}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比はほとんど一定であるが, $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比は増大する。しかし,

Fig. 3. Chemical composition of Ca^{2+} -deficient tobermorite.
 Temperature : 95°C , Time : 5d,
 Initial Al/(Al+Si) atomic ratio : 0.10,
 Initial atomic ratio :
 ● : Ca/(Al+Si), △ : Na/(Al+Si), ■ : Al/(Al+Si), ▲ : Na/(Al+Si),
 Washing number :
 ●, ■, ▲ : 10 ($5\text{ g/dm}^3\text{ H}_2\text{O}$), △ : 1 ($5\text{ g/100 cm}^3\text{ H}_2\text{O}$).

実際に合成された Ca^{2+} 欠損型トバモライトの組成は初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比より全体的に約0.08程度減少している。たとえば、 Ca^{2+} 欠損型トバモライトが合成できる初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比は約0.95程度以下である。初期濃度 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.10においては、電荷の不足を補正するに必要な Na^+ 量は $\text{Na}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.10となるはずであるが、結果からは0.06となり完全に $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 置換による電荷不足を中和していないことになる。また、初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.70において Ca^{2+} 不足による電荷補正を完全に Na^+ で補正したとすると $\text{Na}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.26が必要となるが、実際のそれは0.06であり、トバモライト中のケイ素とアルミニウムを合わせて原子数を6と仮定しておおよその固相の組成を浦部ら²⁸⁾の方法によって推算すると欠陥構造を含んだ $\text{Ca}_4\text{Na}_{0.4}[(\text{Al}+\text{Si})_6\text{O}_{11}\text{H}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ となる。

しかし、この Ca^{2+} 欠損型トバモライトの組成分析はすべて純水で十分に洗浄することによって、純水洗浄ではもはやトバモライト中の Na^+ 量が溶出しない10回洗浄物 ($5\text{ g/dm}^3\text{ H}_2\text{O}$) を基準物質としている。すなわち、トバモライト構造中に導入された Na^+ イオンは洗浄回数の増加によってしだいに除去されることを既に前報で報告した⁶⁾。したがって、洗浄回数1回 ($5\text{ g/100 cm}^3\text{ H}_2\text{O}$) について同様の化学分析を行った結果、図3からも明らかに $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 置換及び層間の Ca^{2+} 不足の補正に

相当する Na^+ 量が確認され、初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.70では $\text{Ca}_4\text{Na}_{2.1}[(\text{Al}+\text{Si})_6\text{O}_{22}\text{H}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の組成となる。

アルミニウム添加による Al^{3+} 置換型トバモライトの底面間隔の膨張については既に前報⁶⁾で報告したが、図4は Ca^{2+} 欠損型トバモライトのX線回折より求めた格子定数と初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比との関係を示したものである。底面間隔の2倍に相当する c 軸の格子定数は原子比0.85~1.00付近まではほぼ一定であるが0.85以下になると急激な増加が見られる。しかし、 a 軸と b 軸の格子定数についてはこのような変化は見られない。なお、過剰の Ca^{2+} (Ca/Si 原子比0.8~1.0) が存在すると、底面間隔が減少することが知られており^{29),30)}、図4の結果を裏付けている。したがって、底面間隔の膨張は Na^+ イオンの取り込みに起因するものと推察される。

初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比と Ca^{2+} 欠損型トバモライトの比表面積との関係について示したのが図5である。 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比が低下すると比表面積は増加する。とくに原子比0.85以下での増加が著しく、0.70では最大の約 $250\text{ m}^2/\text{g}$ となる。

Ca^{2+} 欠損型トバモライトの形状について示したのが図6である。初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.70においては、(a)のように微細な花卉状結晶の集合体である。しかし、

Fig. 4. Lattice constant of Ca^{2+} -deficient tobermorite.
 Temperature : 95°C , Time : 5d,
 Initial Al/(Al+Si) atomic ratio : 0.10,
 Lattice constant : (a) c , (b) a , (c) b .

Fig. 5. Specific surface area of Ca^{2+} -deficient tobermorite. Temperature : 95°C , Time : 5d, Initial Al/(Al+Si) atomic ratio : 0.10.

Fig. 6. Crystal shape of Ca^{2+} -deficient tobermorite. Temperature : 95°C , Time : 5d, Initial Al/(Al+Si) atomic ratio : 0.10, Temperature : 95°C , Time : 5d, Initial Ca/(Al+Si) atomic ratio : (a) 0.7, (b) 0.8, (c) 1.0.

(a)から(c)へと Ca^{2+} 量が増加すると板状化する傾向が見られる。一般にトバモライトの形状は合成時のアルカリ、アルミニウムの添加によって影響を受け、アルカリ添加では b 軸方向に伸長し、アルミニウムでは六角板状化しやすいことが知られている^{31),32)}。したがって、 Ca^{2+} 欠損型トバモライトはアルカリの影響を強く受け1次粒子の伸長が見られるようになる。

3.3 Ca^{2+} 欠損型トバモライトのイオン交換性

無機イオン交換体としては粘土鉱物、その他の多くの無機化合物が知られている^{33)~35)}。アルカリ金属イオン存在下における Al^{3+} 置換型トバモライトの合成では電荷のアンバランスを補正するために層間にアルカリイオン (Na^+ , K^+) を取り込み、この構造内のアルカリ金属イオンは陽イオン交換性を示す^{7)~18)}。また、層間 Ca^{2+} イオンもイオン交換性を示すが規則性の高い CaO 多面体層の Ca^{2+} イオンはイオン交換性を示さないことが報告されている³⁶⁾。

本報は、 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系反応であり、ゲル化促進剤としてこの系に NaOH 溶液を添加するために、CSH (I) ゲルからの結晶化のさいに Na^+ イオンの結晶表面への吸着、層間への取り込みなどが起こる³⁷⁾。

Ca^{2+} 欠損型トバモライトの初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比の変化による $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ イオン交換容量を示したのが図7である。初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比1.0において得られたトバモライトの $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ イオン交換容量は約40 meq/100 g であるが、原子比を0.70まで低下させると約95 meq/100 g と2倍以上の増加が見られる。原子比の低下に伴ってイオン交換容量は増加するが、原子比0.70~0.80では Al^{3+} 置換及び層間の Ca^{2+} 不足による電荷補正のために導入された Na^+ イオンとの交換以上の K^+ イオ

Fig. 7. Exchange capacity for $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ exchange on Ca^{2+} -deficient tobermorite. Temperature : 95°C , Time : 5d, Initial Al/(Al+Si) atomic ratio : 0.10, ● : $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ exchange, ○ : $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ exchange.

ンが取り込まれる。これは、 K^+ イオンが Na^+ イオンより移動しやすく、水和半径が $Na^+ > K^+$ となるために水和半径の小さい K^+ イオンが取り込みやすくなったものと考えられる。

トバモライトの構造内に導入された Na^+ イオンは純水洗浄によって容易に溶出するため、実際に導入された Na^+ 量は不明である。しかし、10回洗浄物においては、電荷補正のための Na^+ イオンは十分な量でない。トバモライト中の不足正電荷の中和には $Si-OH \rightarrow SiO^- + H^+$, OH^- 基の減少などが考えられる²⁸⁾。すなわち、不足正電荷のバランス保持のためには H^+ の関与が推察される。

3.4 Ca^{2+} 欠損型トバモライトの CO_2 吸着性

地球温暖化の原因となる CO_2 ガスの吸着剤としては活性炭、ゼオライト、その他についての報告がある^{38)~45)}。ここでは、 Ca^{2+} 欠損型トバモライトの CO_2 吸着性について検討した。

図8は Ca^{2+} 欠損型トバモライトの室温 ($20^\circ C$) における CO_2 ガスの吸着について、赤外吸収スペクトルにより定性的な検討を行ったものである。なお、試料としては純水10回洗浄物である $Ca_4Na_{0.4}[(Al+Si)_6O_{11}H_2] \cdot 4H_2O$ を用いた(a)。この試料を3時間、 CO_2 ガスをフローさせた後の吸着物(b)では、 1400 cm^{-1} 付近に CO_3^{2-} 基に起因する吸収スペクトルの増大が見られる。また、これを $90^\circ C$ の

Fig. 8. Adsorption and desorption of CO_2 of Ca^{2+} -deficient tobermorite.

(a) Original $Ca_4Na_{0.4}[(Al+Si)_6O_{11}H_2] \cdot 4H_2O$, (b) Adsorption ($20^\circ C$, 3h), (c) Desorption ($90^\circ C$ in vacuum), (d) Readsorption ($20^\circ C$, 3h).

● : CO_3^{2-} stretching vibration.

真空乾燥器中で CO_2 ガスを脱離すると、(c)のようにこの吸収は低下し、再度吸着を行うと CO_3^{2-} 基のスペクトル強度は再び増大する(d)。

一般にゼオライトなどの CO_2 ガスの吸着は $0^\circ C$ 以下の低温で検討されていることが多く³⁹⁾、またその吸着サイトは構造中のアルカリイオンであるとされている⁴³⁾。したがって、吸着温度及び Ca^{2+} 欠損型トバモライト中の Na^+ 量 (洗浄回数を調整) が CO_2 の吸着性に及ぼす影響について以下検討した。

まず、 Ca^{2+} 欠損型トバモライトの温度 $60^\circ C$ における CO_2 ガスの吸着容量について示したのが図9である。試料としては純水1回洗浄物で、 $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ 置換及び層間の Ca^{2+} 不足の電荷補正に相当する Na^+ 量が確認された $Ca_4Na_{2.1}[(Al+Si)_6O_{22}H_2] \cdot 4H_2O$ 組成のものをを用いた(a)。図8の $Ca_4Na_{0.4}[(Al+Si)_6O_{11}H_2] \cdot 4H_2O$ の組成物 (純水10回洗浄物) に比べて、 1400 cm^{-1} 付近の CO_3^{2-} 基の吸収スペクトルは更に増大する(b)。しかし、この CO_2 吸着物は、前図と同様に $90^\circ C$ で真空乾燥しても CO_2 ガスは脱離せず、(b)の吸収スペクトルと全く同一であった。そこで、(b)の試料を純水洗浄すると、(c)のように CO_3^{2-} 基の吸収スペクトルの低下が見られた。したがって、電荷補正に相当する Na^+ イオンが導入された Ca^{2+} 欠損型トバモライトの CO_2 吸着後の CO_2 脱離には純水洗浄が有効であり、 CO_2 吸着には2種類の機構が推察された。

Ca^{2+} 欠損型トバモライトにおける CO_2 吸着には $Si^{4+} \rightarrow$

Fig. 9. Adsorption and desorption of CO_2 of Ca^{2+} -deficient tobermorite.

(a) Original $Ca_4Na_{2.1}[(Al+Si)_6O_{22}H_2] \cdot 4H_2O$, (b) Adsorption ($60^\circ C$, 3h), (c) Elution,

● : CO_3^{2-} stretching vibration.

Al^{3+} 置換により正電荷不足を補正するために導入された $\text{Na}(2)$ イオン、及び層間の Ca^{2+} イオン不足のために導入された $\text{Na}(1)$ イオンの両者のサイトが考えられる。赤外吸収スペクトルの結果から、純水10回洗浄後においてもトバモライト構造中に強固に保持された前者の $\text{Na}(2)$ イオンでは、 $\text{Na}^+(2)$ イオンとトバモライトとの結合が強く、 CO_2 ガスとの吸着は弱い双極子モーメントによるものであり、加熱により、容易に脱離する。

一方、構造中に弱く保持された後者の $\text{Na}(1)$ イオンによる CO_2 吸着においては、表面の Na^+ サイトに極性 CO_2 分子が吸着、 HCO_3^- イオンの生成が考えられるが、その結合は弱く Na^+ とともに容易に溶出除去される。なお、X線回折結果からは Na_2CO_3 、 NaHCO_3 の回折ピークは確認されなかった。また、 CO_2 吸着試料を洗浄した汚液の pH は未 CO_2 吸着試料より低い pH 9 程度であり、 Na/CO_2 比が 1 程度であることから非晶質 NaHCO_3 の生成も考えられる。

そこで、 CO_2 吸着性の高い、 $\text{Ca}_4\text{Na}_{2.1}[(\text{Al}+\text{Si})_6\text{O}_{22}\text{H}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 試料（純水 1 回洗浄物）を用いて CO_2 の吸着容量に及ぼす吸着温度の影響について示したのが図 10 である。 CO_2 ガスの吸着容量は温度の上昇とともに増大し、60～70℃では 3.3 mmol/g の一定値となる。低温側で吸着容量が少ないのは吸着よりも Ca^{2+} 欠損型トバモライトの炭酸化による CaCO_3 の生成が主因と考えられる。すなわち、0～80℃における Ca^{2+} 欠損型トバモライトの CaCO_3 生成

Fig. 10. Effect of adsorption temperature on CO_2 adsorption of Ca^{2+} -deficient tobermorite.
 $\text{Ca}_4\text{Na}_{2.1}[(\text{Al}+\text{Si})_6\text{O}_{22}\text{H}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 Adsorption of CO_2 ; Time : 3h.

量は、20～40℃付近で約20%の最大値を示すが40℃以上では低下し、60～80℃では約10%程度となる。これは Ca^{2+} 欠損型トバモライトの付着水が関与しているものと推察される。また、TG 曲線より80℃までの付着水に起因する全脱水量は17%程度で、その内の60～80℃では4%程度である。なお、参考のために同一条件でゼオライト (3A, 4A 型) の CO_2 吸着能について検討したが、 CO_2 吸着は確認できなかった。この60℃における CO_2 の高吸着性は、工場などから排出される CO_2 煙道ガスの直接回収に有効である。

更に、初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.70, $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.10によって生成した CSH (I) ゲルを180℃, 10 kgf/cm² でオートクレーブ処理した Ca^{2+} 欠損型トバモライトの CO_2 吸着容量は常圧合成のその 1/5 程度であった。

CO_2 の吸着能はトバモライト構造中に導入された Na^+ 量に影響されることが明らかとなったので、更に Ca^{2+} 欠損型トバモライトの $\text{Na}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比と CO_2 ガス吸着容量との関係について示したのが図 11 である。なお、 Ca^{2+} 欠損型トバモライト中の Na^+ 量は純水洗浄回数によって容易に調製できる。 $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 置換の電荷補正に相当する $\text{Na}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比0.10付近での CO_2 ガス吸着容量は0.8 mmol/g と一定であるが、0.10以上となると順次増大し、原子比0.36のそれは3.0 mmol/g となる。すなわち、 Na^+ で Ca^{2+} 不足分を補正した Ca^{2+} 欠損型トバモライトの CO_2 ガス吸着容量は2.2 mmol/g と極めて多いことが分かる。したがって、 CO_2 ガス吸着能の向上のためには Ca^{2+} 不足によって導入された電荷補正用の Na^+ が有

Fig. 11. Effect of amount of Na^+ on CO_2 adsorption of Ca^{2+} -deficient tobermorite.

Temperature : 95℃, Time : 5d,
 Initial $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ atomic ratio : 0.70,
 Initial $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ atomic ratio : 0.10,
 Adsorption of CO_2 ; Temperature : 60℃, Time : 3h.

Fig. 12. Effect of recycle number on CO_2 adsorption of Ca^{2+} -deficient tobermorite.

●, ■: Original $\text{Ca}_4\text{Na}_{2.1}[(\text{Al}+\text{Si})_6\text{O}_{22}\text{H}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
○, □: Heated at 200°C .

効であることが明らかとなった。

Ca^{2+} 欠損型トバモライトによる CO_2 ガスの回収には、リサイクルすることが必要となる。図12は Ca^{2+} 欠損型トバモライトを CO_2 回収剤として繰り返し利用した場合の CO_2 吸着能の変化について示したものである。一度、 CO_2 ガスを吸着した試料を再生するための洗液としては 1 N NaCl 溶液を用いた。これは、NaCl 溶液による CO_2 ガスの除去と Na^+ イオン交換の作用を併行して進行させるためである。

Ca^{2+} 欠損型トバモライトの最大 CO_2 ガス吸着容量は 3.0 mmol/g であったが、 CO_2 ガス吸着後、NaCl 溶液で吸着 CO_2 を溶出し、Na を取り込んだ再生された Ca^{2+} 欠損型トバモライトを用いて更に同様の操作を繰り返し行った。 CO_2 吸着容量はリサイクル 2 回目で 1.0 mmol/g まで低下し、その後はほぼ一定となる。すなわち、リサイクル回数が多くなると、 Ca^{2+} 欠損型トバモライトの炭酸化による CaCO_3 の生成は避けられず、5 回のリサイクルでは約 4 % 程度炭酸化され、 CO_2 ガス吸着能は低下する。

一般に、ケイ酸カルシウム水和物を主成分とする無機材料の炭酸化防止は困難であり、一部炭酸化による ALC 中のトバモライトの分解⁴⁾及びコンクリートの劣化^{46),47)}などの原因となっている。しかし、一度、 CO_2 ガスを吸着、これを洗浄によって分離後の試料を 200°C で再加熱することによって層間水の減少した、高結晶性の再生 Ca^{2+} 欠損型トバモライトは 5 回のリサイクル後においても CaCO_3 生成量は約 6 % 程度で、 CO_2 ガス吸着容量は 2.0 mmol/g の値を保持できることが明らかとなった。

4. むすび

$\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系反応により、初期濃度 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ と $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比を任意の組成に調整し、大気圧下、 95°C において従来の常圧合成よりも短時間でトバモライトを合成することができた。また、初期濃度 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ をトバモライトの理論値 $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比 0.83 より低下させ、層間に位置する全 Ca^{2+} 分 (理論値は 20%) を除去すると、原子比 0.70 までは底面間隔 ($c/2$ に相当) は膨張するが、トバモライト構造は保持できることが明らかとなった。

とくに、初期濃度 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比 0.10, $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比 0.70 で合成した Ca^{2+} 欠損型トバモライト中の Na^+ 量は純水洗浄回数によって変化するが、10 回洗浄物 (5 g/dm³ H_2O) での組成は $\text{Ca}_4\text{Na}_{0.4}[(\text{Al}+\text{Si})_6\text{O}_{11}\text{H}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1 回洗浄物では $\text{Ca}_4\text{Na}_{2.1}[(\text{Al}+\text{Si})_6\text{O}_{22}\text{H}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ となり、このように 1 回洗浄の場合は全 Ca^{2+} 分の 20% を欠損し、電荷の不足分を Na^+ で補ったトバモライトの理論組成に近づく。また、両者の $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ イオン交換容量は構造内に取り込まれた Na^+ 量に関係なく 95 meq/100 g であった。

Ca^{2+} 欠損型トバモライトへの 60°C における CO_2 ガス吸着容量は構造内に取り込まれた $\text{Na}/(\text{Al}+\text{Si})$ 原子比の増大とともに促進され、原子比 0.36 で 3.0 mmol/g の最大値となる。この CO_2 ガスを吸着した Ca^{2+} 欠損型トバモライトを 1 N NaCl 溶液で洗浄すると、 CO_2 吸着物の溶出と Na^+ イオン交換とが併行して進行し、 Na^+ を取り込んだ Ca^{2+} 欠損型トバモライトを再生することができる。

また、このような CO_2 ガスの吸着と脱離のリサイクル回数が多くなると、トバモライトの炭酸化による CaCO_3 の生成は避けられず、 CO_2 吸着能は低下する。しかし、一度、 CO_2 を吸着、脱離後の試料を 200°C で加熱することによって再生された Ca^{2+} 欠損型トバモライトは 5 回のリサイクル後においても CO_2 ガス吸着容量は 2.0 mmol/g を維持する。

謝 辞 実験に当たり、熱心に協力した日本大学理工学部学生・赤平尚文及び阿部雅義両君、研究費を援助して頂いた小野田セメント(株)に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 荒井康夫, 安江 任, 色材協会誌, 64, 2-11 (1991).
- 2) 安江 任, 小嶋芳行, 井上浩朗, 荒井康夫, セラミックス論文誌, 98, 483-89 (1990).
- 3) 安江 任, 小嶋芳行, 井上浩朗, 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 228, 18-26 (1990).
- 4) 落合 毅, 石膏と石灰, No. 242, 22-31 (1993).
- 5) 安江 任, 瀬高俊哉, 梅澤英之, 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 216, 41-50 (1988).
- 6) 安江 任, 塩谷善弘, 荒井康夫, セラミックス論文誌, 99, 780-87 (1991).
- 7) S. A. S. El-Hemary, T. Mitsuda and H. F. W. Taylor, *Cem. Conc. Res.*, 7, 429-38 (1977).
- 8) 鈴木 喬, 石膏と石灰, No. 204, 58-64 (1986).
- 9) 阿部光雄, 石膏と石灰, No. 204, 3-15 (1986).
- 10) S. Komarneni, D. M. Roy and R. Roy, *Cem. Conc. Res.*, 12, 773-80 (1982).
- 11) S. Komarneni and D. M. Roy, *J. Mater. Sci.*, 20, 2930-36

- (1983).
- 12) S. Komarneni and D. M. Roy, U. S. Pat., No. 4537710 (1985).
- 13) S. Komarneni, E. Breval, M. Miyake and D. M. Roy, *Clays Clay Min.*, **35**, 385-90 (1987).
- 14) S. Komarneni, E. Breval, D. M. Roy and R. Roy, *Cem. Conc. Res.*, **18**, 204-20 (1988).
- 15) 遠藤一郎, 中村富三, 小松宏二, 水処理技術, **14**, 11-15 (1973).
- 16) 三宅通博, 岩谷雅樹, 鈴木 喬, “第43回セメント技術大会講演集”, セメント協会 (1989) pp. 64-67.
- 17) 井上耕三, 恒松修二, 山田英夫, 石膏と石灰, No. 229, 29-34 (1990).
- 18) O. P. Shrivastava, S. Komarneni and E. Breval, *Cem. Conc. Res.*, **21**, 83-90 (1991).
- 19) 浅野駿吉, 杉田達三, 山際康暎, 井上嘉亀, 窯協, **79**, 82-91 (1971).
- 20) 浅野駿吉, 釜谷幸典, 井上嘉亀, 窯協, **79**, 303-11 (1971).
- 21) 引地康夫, 斎木猛彦, 福尾券一, 鈴木一孝, 石膏と石灰, No. 205, 20-26 (1986).
- 22) Y. Azuma and K. Suehiro, *Proceedings of the Faculty Engineering of Tokai University*, **15**, 43-48 (1989).
- 23) 光田 武, 引地康夫, 村知幹夫, セメント技術年報, **24**, 76-81 (1970).
- 24) 光田 武, セラミックス, **9**, 38-47 (1974).
- 25) 光田 武, 石膏と石灰, No. 214, 3-14 (1988).
- 26) 光田 武, 虎谷秀穂, 井上憲弘, 原 尚道, “第42回セメント技術大会講演集”, セメント協会 (1988) pp. 20-21.
- 27) M. W. Barnes and B. E. Sheetz, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **179**, 243-72 (1991).
- 28) 浦部和順, 寺牛唯夫, 井川博行, 宇田川重和, 神山宣彦, セメント技術年報, **41**, 38-41 (1987).
- 29) 浦部和順, 宇田川重和, 井川博行, セメント技術年報, **38**, 54-57 (1984).
- 30) 浦部和順, 山本博一, 森 一剛, 宇田川重和, 井川博行, 矢野豊彦, セメント技術年報, **36**, 34-36 (1982).
- 31) 浦部和順, 宇田川重和, 井川博行, セメント技術年報, **38**, 54-57 (1984).
- 32) 浅賀喜与志, 佐々木 学, 崔 相紀, 大門正機, 石膏と石灰, No. 196, 22-30 (1985).
- 33) S. Yamanaka and G. W. Brindley, *Clays Clay Min.*, **27**, 119-24 (1979).
- 34) T. Endo and M. M. Mortland, *Clays Clay Min.*, **28**, 105-10 (1980).
- 35) 鈴木 喬, 石膏と石灰, No. 204, 58-64 (1986).
- 36) 原 尚道, 井上憲弘, 窯協, **88**, 515-22 (1980).
- 37) D. E. Macphee, K. Luke, F. P. Glasser and E. E. Lachowski, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 646-54 (1989).
- 38) L. Bertsch and H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1621-28 (1963).
- 39) J. Cruchaudet, M. H. S. Grange and A. Cointot, *Bull. Soc. Chim. France Premiere Partie*, **11**, 2936-41 (1973).
- 40) M. P. Rosynek, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1280-84 (1974).
- 41) N. O. Lemcoff and K. S. W. Sing, *J. Colloid Interface Sci.*, **61**, 227-37 (1977).
- 42) H. Minato and M. Watanabe, *Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo*, **28**, 215-20 (1978).
- 43) K. G. Brown, S. K. Ohorodnik, J. D. Van Norman, J. Schryer, B. T. Upchurch and D. R. Schryer, *NASA Conf. Publ.*, **3076**, 321-35 (1990).
- 44) D. J. Darensbourg, B. L. Mueller, J. H. Reibenspies and C. J. Bischoff, *Inorg. Chem.*, **29**, 1789-91 (1990).
- 45) A. L. Solano, M. A. Alarcon and C. S. Martinez, *J. Catal.*, **125**, 401-10 (1990).
- 46) 鈴木一孝, 西川直宏, 林 知延, セメント・コンクリート, **43**, 18-23 (1989).
- 47) 池田泰久, 安池由幸, 高島洋一, セラミックス論文誌, **99**, 423-26 (1991).