珪藻土を用いた Na-A 型ゼオライトの合成

Synthesis of Na-A Zeolites from Diatomaceous Earth

田中 秀和, 田中 良樹, 吉良 大士, 樋野 良治

Hidekazu Tanaka, Yoshiki Tanaka, Hiroshi Kira, Ryozi Hino

Received 26 May 2006 ; Accepted 31 August 2006

Na-A zeolite was synthesized from diatomaceous earth (DE) of Si source. Pretreatment of DE with NaOH solution at 85 °C for 24h was conducted to dissolve Si^{4+} from the amorphous phase of DE to form zeolite P. After the pretreatment, the molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ of the solution was adjusted from 0.7 to 4.0 by adding NaAlO_2 solution and aged at 85 °C for 24h. The Na-A zeolite was formed at $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.7 \sim 1.3$, although the materials were brown in color being a mixture with residual DE. In order to obtain a single phase Na-A zeolite, DE and NaOH solution added into the tube made by semipermeable membrane were pretreated in the same NaOH solution at 85 °C for 24h. After the pretreatment, the tube was removed and the molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ of solution was adjusted from 0.7 to 4.0. The precipitates formed from the solution were aged at 85 °C for 24h. After the aging, white precipitates were obtained over the whole $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio. At $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.3$, the materials formed were identified as a single phase Na-A zeolite.

Keywords : Diatomaceous earth, Na-A zeolite, Dialysis, Single phase

1. 緒 言

珪藻土（以下 DE）は太古の珪藻が死滅、堆積し、その珪殻が化石化した物質である。その大きさは数～1000 μm で、形状も円盤状、円筒状、針状と様々である。日本では、新潟県、秋田県など日本海側の海成層や湖成層から多く産出され、非常に安価である。DE の主成分はケイ素酸化物で 0.1～1 μm の細孔を多く有している。そのため、吸放湿性、吸着性、耐熱性、保温性に優れ、建築材料、保湿剤、七輪、炉材、ろ過剤などに利用されている。また、その優れた吸着能を利用してクロマトグラフ用カラム充填剤^{1,2)}や触媒担体^{3,4)}への応用についても研究されている。

一方、DE を原料としたゼオライトのような機能性材料の合成についても報告されている。Tamura ら⁵⁾、Ghosh ら⁶⁾、および Chaisena ら⁷⁾は DE をアルカリ

溶液中で処理することで A 型および P 型ゼオライトを合成した。しかし、溶液組成に注目した詳細なゼオライトの合成条件は明らかにされていない。また、これらの方法で得られたゼオライトは DE との混合物で、その色は DE に大きく依存しているため、用途は大幅に限定される。さらに、吸着性やイオン交換能などの諸物性は、純粋なゼオライトと比べ大きく劣る。したがって、合成ゼオライトの利用性、応用性を向上させるためには、DE から白色のゼオライトを合成することが必要である。我々はこれまで、産業廃棄物の一種である石炭灰からイオン交換体、吸着剤、洗剤用ビルダーなど工業的に幅広く用いられている Na-A 型ゼオライトを単一相で合成するためのプロセス開発を行ってきた^{8～11)}。その結果、石炭灰の溶解プロセスとゼオライトの生成プロセスを分離することで、単一相のゼオライトを合成することが可能であると明らかになった。この方法を利用することで、DE から単一相の Na-A 型ゼオライトを合成することが可能かもしれない。

そこで本研究では、DE を用いた Na-A 型ゼオライトの生成条件の解明、および、透析技術を用いた単一

島根大学総合理工学部物質科学科

(〒690-8504 島根県松江市西川津町1060) TEL 0852-32-6823
Department of Material Science, Faculty of Science and Engineering, Shimane University
(1060 Nishikawatsu, Matsue, Shimane 690-8504, Japan)

Table 1 Chemical composition of DE

	wt %
SiO ₂	83.0
Al ₂ O ₃	6.0
Fe ₂ O ₃	1.9
CaO	0.5
MgO	0.6
Ig-loss	7.0
unknown	1.0

相 Na-A 型ゼオライトの合成条件について検討した。

2. 実 験

2.1 珪藻土を用いた Na-A 型ゼオライトの合成

DE は、株式会社 中央シリカから提供されたものを用いた。**Table 1** に、蛍光 X 線分析から求めた DE の化学組成を示す。DE 1.80g および 0.74 mol/l NaOH 水溶液 163.0 ml をポリプロピレン容器に加え、85℃ で 24 時間前処理した。その後、溶液中の Si⁴⁺、Al³⁺ 濃度を測定し、モル比 SiO₂/Al₂O₃=0.7~4.0 になるように 4.0 mol/l NaAlO₂ 水溶液を加え、85℃ で 24 時間熟成した。得られた物質をろ過、蒸留水で洗浄し、空气中 110℃ で 24 時間乾燥した。

2.2 透析技術を用いた珪藻土からの単一相 Na-A 型ゼオライトの合成

DE の前処理は以下のように行った。DE 1.80g および 0.74 mol/l NaOH 水溶液 5.0 ml を半透膜（ヴィスキングチューブ：セルロース製、孔径 2.4nm）で作製したチューブに加え、除去しやすくするためにポリプロピレン製の袋に包んだ。これをポリプロピレン容器に入れ、さらに 0.74 mol/l NaOH 水溶液 158.0 ml を加え、85℃ で 24 時間前処理した。その後、チューブを袋ごと取り出し、残液中の Si⁴⁺、Al³⁺ 濃度を測定した。このように得られた溶液にモル比 SiO₂/Al₂O₃=0.7~4.0 になるように 4.0 mol/l NaAlO₂ 水溶液を加え、85℃ で 24 時間熟成した。半透膜内および熟成後に生成した物質をろ過、蒸留水で洗浄し、空气中 110℃ で 24 時間乾燥した。

2.3 測 定

粉末 X 線回折（XRD）測定は理学 Rint-2100SL で行った。測定条件は管電圧 30kV、管電流 16mA で、CuKα 線を用いた。蛍光 X 線分析（XRF）は、理学 RIX-2000 で行った。SEM 観察は、日立 S-2500CX で行った。IR 測定は、日本分光 FTIR660 を用い、

Fig. 1 XRD patterns of original and pretreated DE

KBr 法で行った。溶液中の Si⁴⁺ および Al³⁺ 濃度はそれぞれ、ケイモリブデンイエロー法、EDTA キレート滴定で決定した。カチオン交換容量は野田により報告された方法¹²⁾で、以下のように測定した。空气中 110℃ で 24 時間乾燥したゼオライト 500mg を 1.0 mol/l CH₃COONH₄ 水溶液 100 ml に加え、85℃ で 24 時間処理した後、ろ過、洗浄した。得られた物質を 1.5 mol/l KCl 水溶液 100 ml に加え、30℃ で 24 時間処理した後、水蒸気蒸留により発生した NH₃ を蒸留水に通ずることによって生成した NH₄⁺ 量を求めた。

3. 結果および考察

3.1 珪藻土からの Na-A 型ゼオライトの合成

DE を 24 時間前処理すると、収量は 1.80g から 0.57g に減少した。**Fig. 1** に前処理前後の DE の XRD パターンを示す。DE の XRD パターンには、非晶質相を示すハローと、2θ=21.0、26.5° に α-クォーツの回折ピークが現れた。この結果および Table 1 から、DE は非晶質 SiO₂ が主成分であると明らかになった。前処理後の DE では、2θ=12.4、17.7、21.6、28.1、33.1° に新たに P 型ゼオライトの回折ピークが現れ、同時にハローはほぼ消失した。一方、α-クォーツの回折強度は前処理前と比べ増加した。このことは、前処理による P 型ゼオライトの生成量より DE 中の非晶質相の溶解量が多いことを示唆している。そのため、α-クォーツの分率が未処理の DE より高くなったと考えられる。

Fig. 2 に、前処理前後の DE の SEM 写真を示す。DE には、部分的に珪殻が見られたのに対し、前処理後では珪殻はほとんど認められなかったが、2~5μm の不定形粒子の生成が確認できた。この粒子は XRD 測

Fig. 2 SEM pictures of original and pretreated DE

定の結果からP型ゼオライトと分った。

Fig. 3 に、前処理時間に対する Si^{4+} および Al^{3+} 濃度の変化を示す。前処理6時間までは Si^{4+} 濃度は急激に増加し、それ以上ではほぼ一定になった。また、 Al^{3+} はいずれの前処理時間でもほとんど認めることではできなかった。24時間前処理後の溶液中の Si^{4+} 、 Al^{3+} 濃度はそれぞれ 134.6, 1.3 mmol/l であった。DE 中の SiO_2 、 Al_2O_3 成分が全て溶解したと仮定すると、Table 1 から Si^{4+} 、 Al^{3+} 濃度はそれぞれ 153.5, 13.1 mmol/l と計算できる。よって、前処理により DE 中の SiO_2 、 Al_2O_3 成分の 87.7, 9.9 % が溶解したと明らかになった。溶液中の Si^{4+} 、 Al^{3+} 濃度が理論値を下回ったのは、DE 中の α -クォーツが溶解しなかったこと、およびP型ゼオライトの生成によるためと推察できる。

以上のことから、DE 中の非晶質相は前処理により溶解し、それらが Si および Al 源となり P 型ゼオライトが生成したと明らかになった。

前処理後の溶液に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.7 \sim 4.0$ になるように NaAlO_2 水溶液を加え、85℃で24時間熟成した。Fig. 4 に、得られた物質の XRD パターンを示す。

Fig. 3 Plots of Si^{4+} and Al^{3+} concentration vs. pretreating period

Fig. 4 XRD patterns of the products formed at various molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.7$ では、DE 中の α -クォーツの回折ピークに加え、新たに Na-A 型ゼオライトのピークが現れた。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.3$ になると Na-A 型ゼオライトの回折強度はわずかに減少した。さらに、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$ 以上では Na-A 型ゼオライトは消失し、DE を前処理した時に現れた P 型ゼオライトのピークしか認められなかった。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.7 \sim 2.0$ で得られたゼオライトの粒子形態を SEM 観察で調べたところ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.7 \sim 1.3$ では Fig. 5 に示すように 1~5 μm の立方状粒子であった。Na-A 型ゼオライトは、LTA 型フレームワーク構造を持ち、その結晶系は立方晶である¹³⁾。そのため、Na-A 型ゼオライトは一般に立方状粒子である。したがって、SEM 観察で見られた立方状粒子は Na-A 型ゼオライトと明らかになった。さらに、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$ では、Na-A 型ゼオライトの

Fig. 5 SEM pictures of the products formed at various molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

立方状粒子は認められず、P型ゼオライトの不定形粒子だけが確認できた。

以上のように、DEはNa-A型ゼオライトの原料として用いることができると明らかになった。しかし、得られた物質はDEとの混合物であるため、その色は茶色であった。そこで、透析技術を用い単一相（白色）のNa-A型ゼオライトの合成法について検討した。

3.2 透析技術を用いた珪藻土からのNa-A型ゼオライトの合成

単一相のNa-A型ゼオライトの合成を目的に、DEを半透膜で作製したチューブに加え、NaOH水溶液中、85℃で24時間前処理した。その後、チューブを除去したところ、溶液中へのDEの混入は認められず、チューブ内のDE量は1.80gから0.56gに減少した。Fig. 1に示すように、前処理後の物質のXRD測定から、DE中の非晶質相の溶解、およびP型ゼオライトの生成が確認できた。この物質について、カチオン交換容量を測定したところ、343 meq./100gでP型ゼオライトの化学組成 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.3\text{SiO}_2$) から計算した理論値 552 meq./100g より低かったが、比較的高いカチオン交換能を持つことが明らかになった。このカチオン交換容量の低下は、 α -クォーツのような未反応成分の混在のためと考えられる。また、溶液中の Si^{4+} 、 Al^{3+} 濃度はそれぞれ126.7、1.9 mmol/lで、半透膜を用いないときと比べ大きな差は見られなかった。これらのことから、半透膜中でのDEの溶解、 Si^{4+} 、 Al^{3+} 濃度の上昇、透析による半透膜外へのイオンの流出が効果的に起こっていることが明らかになった。

前処理後の溶液に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.7 \sim 4.0$ になるように NaAlO_2 水溶液を加え、85℃で24時間熟成すると、いずれの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比でも沈殿が生成した。生成した沈殿は白色で、DEおよび半透膜中で前処理したDE（茶色）とは大きく異なっていた。DEの色は Fe_2O_3 など金属酸化物の含有量に依存し、前処理中にこれらはわずかに溶解・溶出するが、大部分は溶解しないため、前処理の前後でDEの色に変化は認められなかったと考えられる。また、熟成後に白色物質が生成したことから、前処理により溶出した金属イオンは沈殿中に取り込まれなかったと示唆される。Fig. 6に、モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ に対する白色沈殿の収量の変化を示す。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増加にほぼ比例して、収量は徐々に減少した。これは、前処理後の溶液に加えたAl量の減少のためと考えられる。

Fig. 6 Plots of yield of the products vs. molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

得られた白色物質の構造を調べるため、XRD測定を行った。Fig. 7にその結果を示す。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.7$ では、Na-A型ゼオライトの回折ピークに加え、ヒドロキシソーダライトのピークがわずかに現れた。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.3 \sim 2.0$ ではヒドロキシソーダライトのピークは認められず、単一相のNa-A型ゼオライトが生成したと示唆される。さらに、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.4$ 以上では、Na-A型ゼオライトに加え、新たにFaujasiteの回折ピークが現れ、その回折強度は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が増加すると増加した。一般にFaujasiteはそのSi/Al原子比によって、Na-X型 ($1.0 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 1.5$)とNa-Y型ゼオライト ($1.5 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 3.0$)に分類される。本研究で得られたFaujasiteは、Na-A型ゼオライトとの混合物であるため、直接Si/

Fig. 7 XRD patterns of the products formed at various molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 8 IR spectra of the products formed at various molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Al 比を求めることはできない。そこで、Dempsey らにより報告された格子定数と Si / Al 比の関係¹⁴⁾を用いたところ、生成した Faujasite の (480) および (555) から求めた格子定数は 25.1 Å で、Si / Al = 1.1 の Na-X 型ゼオライトと明らかになった。また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.3 \sim 2.0$ で生成した Na-A 型ゼオライトの Si / Al 比を XRF で測定したところ、それぞれ 0.98, 1.01 で理論値 Si / Al = 1.0 とほぼ一致した。

Fig. 8 に、得られた物質の IR スペクトルを示す。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.7 \sim 2.0$ では、 1004 cm^{-1} に T-O (T = Si, Al) 非対称伸縮振動帯、 554 および 570 cm^{-1} に Na-A 型ゼオライトの D4R による吸収帯、 464 cm^{-1} に T-O の変角振動による吸収帯^{13, 15)} が現れた。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.4$ 以上では、T-O 帯に加え、 743 および 671 cm^{-1} に T-O 対称伸縮振動帯、 556 cm^{-1} に Na-X 型ゼオライトの D6R 帯^{13, 15)} が現れ、XRD 測定の結果と一致した。

Fig. 9 に、得られた物質の SEM 写真を示す。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.3$ では、 $2 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の立方状 Na-A 型ゼオラ

Fig. 9 SEM pictures of the products formed at $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.3$ and 2.0

Fig. 10 XRD patterns of the materials aged at $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.3$ for various periods

イト粒子で、他の粒子の混在は確認できなかった。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$ では、XRD パターンには Na-A 型ゼオライトのピークしか見られなかったが、SEM 観察では立方状粒子に加え、不定形粒子の存在も認められ、単一相ではないことが明らかになった。

単一相 Na-A 型ゼオライトが得られた $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.3$ について、ゼオライトの生成過程を XRD 測定により調べた。その結果を Fig. 10 に示す。熟成 6 時間までは Na-A 型ゼオライトの前駆体である非晶質アルミノシリケートのハローパターンしか認められなかったが、12 時間以上では、非晶質相は消失し、同時に Na-A 型ゼオライトの回折ピークが現れた。さらに熟成時間が増加すると、Na-A 型ゼオライトの回折強度は増加した。したがって、単一相 Na-A 型ゼオライトは前処理後、溶液組成を $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.3$ に調整し、 85°C で 12 時間以上熟成すると生成することが明らかになった。また、熟成前および 24 時間熟成後の溶液中の Si^{4+} , Al^{3+} 濃度からこれらのイオンの Na-A 型ゼオライトへの転換率を求めたところ、それぞれ 93 %, 81 % で、ほとんどがゼオライトに転換していることが分った。

24 時間熟成して得られた単一相 Na-A 型ゼオライトについて、カチオン交換容量を測定したところ 500 meq./100g であった。これは化学式 $(6\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SiO}_2)$ から求めた理論値 704 meq./100g の 71 % に相当することから、高いカチオン交換能を有することが明らかになった。

以上の結果から、透析技術を用い DE を前処理することで、高いカチオン交換能を有する単一相 Na-A 型ゼオライトを調製することができることが明らかに

なった。また、DE を前処理すると比較的高いカチオン交換能を持つP型ゼオライトが生成することから、イオン交換体や土壌改良材などに利用できると考えられる。

4. 結 論

DE をNaOH水溶液中で処理することで、Na-A型ゼオライトを合成した。その結果、以下の知見を得た。

- 1) DE をNaOH水溶液中、85℃で24時間前処理すると、DE中の非晶質相が溶解し、P型ゼオライトが生成する。
- 2) 前処理後、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.7\sim 1.3$ になるように NaAlO_2 を加え、85℃で24時間熟成するとNa-A

型ゼオライトが生成する。しかし、得られた物質はDEとの混合物であるため、DE特有の茶色である。

- 3) 半透膜中でDEを前処理すると半透膜外へのDEの流出は起こらず、溶液中の Si^{4+} 、 Al^{3+} 濃度が増加し、半透膜内にP型ゼオライトが生成する。半透膜を除去した後、溶液組成を $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=0.7\sim 4.0$ に調整し、85℃で24時間熟成すると白色ゼオライトが生成する。単一相Na-A型ゼオライトは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.3$ で生成し、得られた物質は高いカチオン交換能を有する。
- 4) DEは、ゼオライト合成のケイ素源として有用で、透析技術を用いると白色のゼオライトを合成することができる。

References

- 1) Ayad, S. R. and J. G. Delinassios : "Fractionation of Nucleic Acids from Mammalian Cells in Culture by Polylysine-Kieselguhr Column Chromatography", *J. Chrom. A*, **85**, 162-166 (1973)
- 2) Strzelczyk, F., D. Leterq, A. M. Wilhelm and A. Steinbrunn : "Gas-Solid Chromatographic Separation of Hydrogen Isotopes : A Comparison Between Two Palladium Bearing Materials-Alumina and Kieselguhr", *J. Chrom. A*, **882**, 326-331 (1983)
- 3) Hadjadj-Aoul, O., R. Belabbes, M. Belkadi and M. H. Guermouche : "Characterization and Performances of an Algerian Diatomite-Based Gas Chromatography Support", *Appl. Surf. Sci.*, **240**, 131-139 (2005)
- 4) Jibril, B. Y., M. C. Al-Kinany, S. H. Al-Khowwaiter, H. A. Al-Megren, M. A. Al-Dosari, R. H. Al-Rasheed, S. M. Al-Zahrani and A. E. Abasaeed : "Performances of New Kieselguhr-supported Transition Metal Oxide Catalysts in Propane Oxydehydrogenation", *Catal. Commun.*, **7**, 79-85 (2006)
- 5) Tamura, M. and T. Sugawara : "Manufacture of A-type Zeolites using Diatomaceous Earth Run-of-mine Ores", *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, **91**, 252, 309 (1991)
- 6) Ghosh, B., D. C. Agrawal and S. Bhatia : "Synthesis of Zeolite A from Calcined Diatomaceous Clay : Optimization Studies", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2107-2110 (1994)
- 7) Chaisena, A. and K. Rangsiwatananon : "Synthesis of Sodium Zeolites from Natural and Modified Diatomite", *Mater. Lett.*, **59**, 1474-1479 (2005)
- 8) Tanaka, H., Y. Sakai and R. Hino : "Formation of Na-A and -X Zeolites from Waste Solutions in Conversion of Coal Fly Ash to Zeolites", *Mater. Res. Bull.*, **37**, 1873-1884 (2002)
- 9) Tanaka, H., S. Matsumura and R. Hino : "Formation Process of Na-X Zeolites from Coal Fly Ash", *J. Mater. Sci.*, **39**, 1677-1682 (2004)
- 10) Tanaka, H., A. Miyagawa, H. Eguchi and R. Hino : "Synthesis of a Single-Phase Na-A Zeolite from Coal Fly Ash by Dialysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 6090-6094 (2004)
- 11) Tanaka, H., H. Eguchi, S. Fujimoto and R. Hino : "Two-step Process for Synthesis of a Single Phase Na-A Zeolite from Coal Fly Ash by Dialysis", *Fuel*, **85**, 1329-1334 (2006)
- 12) Noda, S. : "A Simple Method for Determinating the Cation Exchange Capacity of Natural Zeolites", *Nendo Kagaku*, **20**, 78-82 (1980)
- 13) Breck, D. W. : "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York (1974)
- 14) Depmsey, E., G. H. Kuhl and D. H. Olson : "Variation of the Lattice Parameter with Aluminum Content in Synthetic Sodium Faujasite. Evidence for Ordering of the Framework Ions", *J. Phys. Chem.*, **73**, 387-392 (1969)
- 15) Flanigen, E. M., H. Khatami and H. A. Szymanski : "Molecular Sieve Zeolite I", Academic, Prague (1971)