

瀬戸産原料を活用した高性能ゼオライトの合成技術の開発

犬飼直樹*¹、梅田隼史*²

Development of the Composition Technology of the High-Performance Zeolite which Utilized Seto Product Raw Materials

Naoki INUKAI*¹ and Junji UMEDA*²

Seto Ceramic Research Center, AITEC *^{1*2}

地域資源である瀬戸産粘土を出発原料として、水熱合成技術を応用して付加価値の高い高性能ゼオライトを安価に合成する技術の開発を行った。高性能ゼオライトとして、近年コンクリートのアルカリ骨材反応抑制材料への応用が期待されている Li 型ゼオライトの合成を目的とした。原料前処理条件、混合条件、水熱処理条件を変化させ最適な合成方法を見出し、瀬戸産粘土から Li 型ゼオライトを合成することができた。

1. はじめに

瀬戸地域は、陶磁器や耐火物、ガラス等のセラミックス製品の製造に適した良質な粘土、珪砂を産出するわが国のセラミックス産業を支える最重要な原料供給地である。しかし、近年、安価な外国産製品の流入や消費の冷え込み、既存市場の飽和等の理由から、瀬戸産粘土の消費量は著しく減少傾向にあり、瀬戸産粘土の新規用途、市場の開拓が瀬戸地域のセラミックス産業の振興のための喫緊な課題となっている。また今日、コンクリートやモルタルにおいて Na や K といったアルカリ成分と骨材とが反応してひび割れを生じさせ、構造物の劣化が大きな社会問題となっている。

そこで本研究では、原材料として瀬戸産粘土を用いて近年コンクリートのアルカリ骨材反応抑制材料として注目されている Li 型ゼオライトを安価に合成する方法の開発を行った。抑制材料として、イオン交換作用を利用した Ca 型ゼオライトが既に実用化されているが、抑制効果が小さいという問題点がある。一方、Li 型ゼオライトは Ca 型よりも抑制効果が大きいため近年注目されており、瀬戸産粘土から安価に合成する方法を開発することにより、粘土の新規用途として期待できる。

2. 実験方法

2.1 原材料

原料粘土として、瀬戸産の蛙目粘土および木節粘土（加仙鉱山）、水酸化リチウム（特級、和光純薬）を用いた。原料粘土は、X 線回折分析装置 (Mini Flex, Rigaku)、

波長分散型蛍光 X 線分析装置 (RINT3001, Rigaku) を用いて、成分・鉱物相を調べた。図 1 に、X 線回折分析装置による回折チャート、表 1 に、蛍光 X 線分析装置による成分分析値を示す。

図 1 および表 1 から、鉱物相は両粘土とも石英、カオリン、ハロイサイトであることが分かった。また、表 1 から、SiO₂/Al₂O₃ モル比（ケイバン比）は蛙目粘土が 2.31、木節粘土が 2.35 であった。

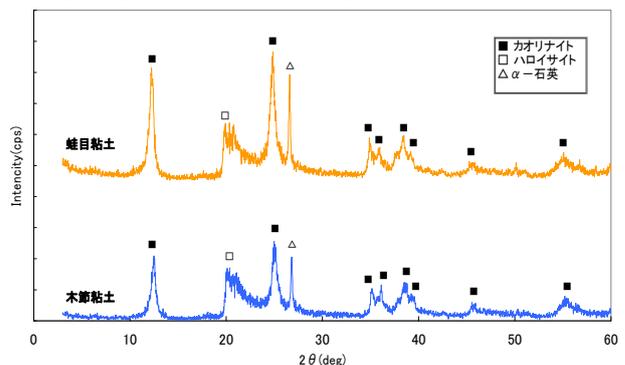


図 1 原料粘土の X 線回折チャート

表 1 原料粘土の成分 (wt%)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO
粘土種類					
蛙目粘土	47.70	35.02	1.04	0.42	0.24
木節粘土	47.89	34.62	1.21	0.63	0.21
成分	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	強熱減量 (LOI)	合計
粘土種類					
蛙目粘土	0.20	0.08	0.71	13.76	99.19
木節粘土	0.26	0.23	0.77	13.80	99.65

*¹ 瀬戸窯業技術センター 開発技術室 (現セラミックス技術室) *² 瀬戸窯業技術センター 開発技術室 (現工業技術部自動車・機械技術室)

2.2 合成方法

図2に、本実験のフローチャートを示す。まず、原料粘土（蛙目、木節）を400、500、600、および700℃の各温度で5hの仮焼を行った。次に、仮焼した原料粘土15gに対し2mol/lに調製したLiOHを150ml加え、室温で6h攪拌した。攪拌後のスラリーを200mlのポリプロピレン製密閉容器に注入し、ホットプレート上で室温、60℃、および90℃の各温度に加熱し、72hの水熱合成を行った。合成後の沈殿物をろ紙(advantec, No.5C)を用いて吸引濾過を行い、60℃の温水で洗浄を行った。その後、70℃、5h乾燥させ粉末生成物を得た。

得られた粉末生成物を、X線回折装置、走査型電子顕微鏡：SEM(S-2360N、日立)、示差熱天秤：TG-DTA(TG8120、Rigaku)、比表面積測定装置：SSA(NOVA4200e、Quanta-chrome)を用いて評価し検討した。

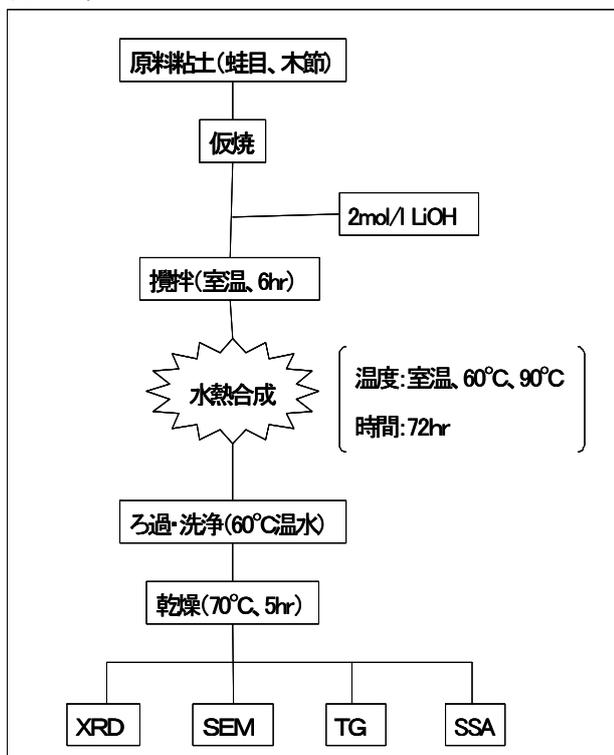


図2 実験フローチャート

3. 実験結果及び考察

3.1 合成条件の検討

3.1.1 原料前処理条件

蛙目粘土を無仮焼、400、500、600、および700℃で仮焼を行い、60℃・72hの条件で水熱合成した粉末生成物のXRDチャートを図3に示す。500℃以上で仮焼した粉末生成物についてはLi型ゼオライトの生成が確認されたが、400℃以下のものは生成が認められなかった。これは500℃以上の仮焼により原料中の結晶性の鉱物が

非晶質となり、ゼオライトの骨格となるAl、Siが容易に溶け出すためと考えられる。しかし、400℃以下の仮焼では原料中のカオリナイト鉱物は結晶として存在しており、鉱化剤であるLiOHに対して安定であるため生成に至らなかったと推察できる。

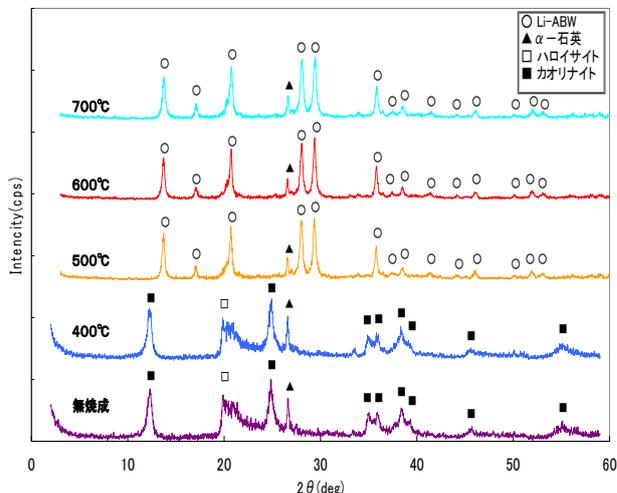


図3 各仮焼温度別 XRD チャート
(出発原料：蛙目粘土)

3.1.2 水熱処理条件

蛙目粘土を600℃で仮焼し、水熱合成温度を室温、60℃、および90℃と変化させて72h合成した時の粉末生成物のXRDチャートを図4に示す。60℃で水熱合成したものは室温のものに比べてLi-ABW型ゼオライトのピークが鋭く、生成量が多くなっていた。90℃の粉末生成物と60℃の粉末生成物を比較すると、ほとんどピークの大きさには変化が認められなかった。また、室温で合成した粉末生成物からは僅かながらLi-EDI型ゼオライトのピークを検出した。

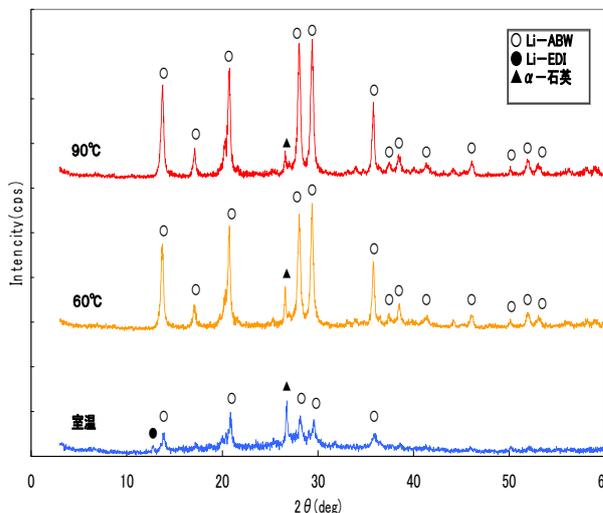


図4 各水熱合成温度の XRD チャート
(出発原料：蛙目粘土)

3.1.3 合成プロセスおよび原料別比較

以下の合成プロセスでは、Li 型ゼオライトは生成しなかった。

(1) 水熱合成前に 6h の攪拌を行わなかった場合

攪拌を行わないと原料粘土からゼオライトの骨格となる Al、Si が溶け出さなかったためと考えられる。長時間の攪拌が必要なのは鉱化剤として LiOH を用いているためと推定される。

(2) 水熱合成中に攪拌を行った場合

水熱合成中に攪拌を行ってしまうと、結晶核生成および結晶成長が起こらないことが考えられる。

木節粘土を 600℃ で仮焼し、水熱合成温度を室温、60℃、および 90℃ と変化させて 72h 合成した時の粉末生成物の XRD チャートを図 5 に示す。出発原料を蛙目粘土とした図 4 のグラフと比較するとほとんど違いは見られず、どちらの原料粘土からも Li 型ゼオライトが得られることがわかった。

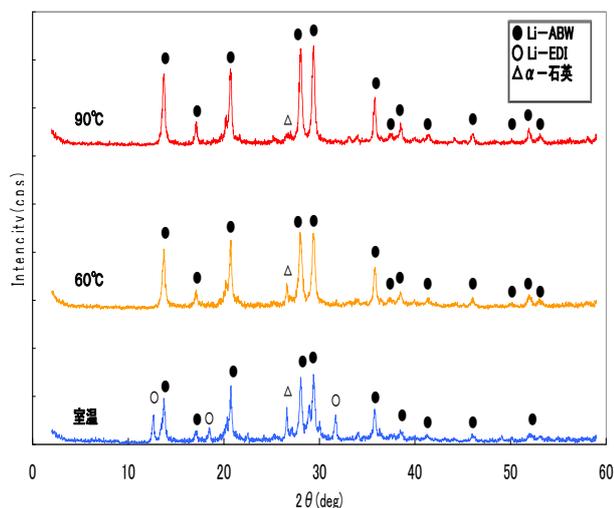


図 5 各水熱合成温度の XRD チャート
(出発原料：木節粘土)

3.2 生成物の評価

3.2.1 電子顕微鏡観察

図 6 に出発原料として蛙目粘土を 600℃ で仮焼、60℃・72h 水熱合成した粉末生成物の SEM 写真、同条件で出発原料を木節粘土とした時の SEM 写真を図 7 に示す。図 6、7 から 1μm 程度の微細な 1 次粒子が多数生成していることがわかった。これは結晶核生成場となる原料粘土粒子の粒径が小さく、多数の結晶核が生成するためであると考えられる。また、1 次粒子が凝集し、数十～数百 μm の 2 次粒子を形成していることがわかった。図 6 と図 7 を比較すると大きな違いは見られなかった。

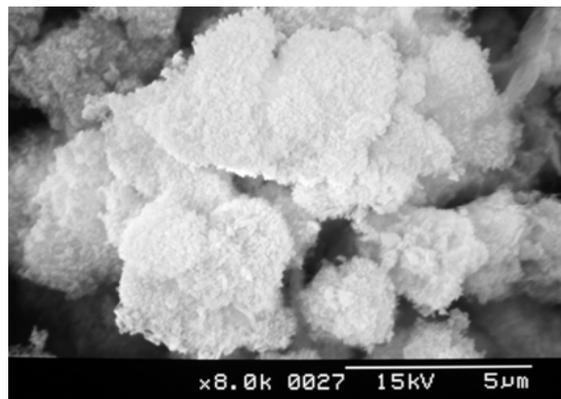


図 6 生成物の SEM 像(出発原料：蛙目粘土)

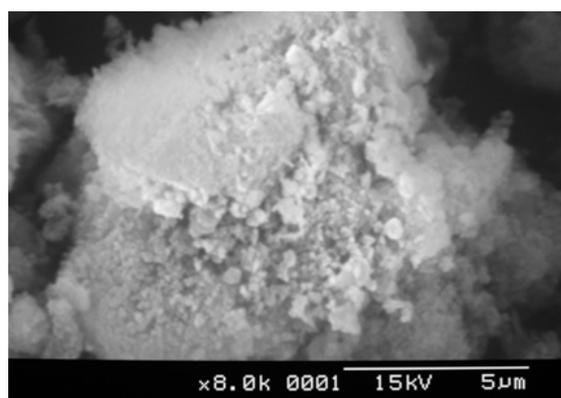


図 7 生成物の SEM 像(出発原料：木節粘土)

3.2.2 熱物性

蛙目粘土を 600℃ で仮焼、60℃・72h 水熱合成した粉末生成物の TG-DTA 曲線を図 8 に示す。TG 曲線には 200℃ 付近まで急激な重量減少がみられたが、その後は大きな変化は見られなかった。急激な重量減少は、ゼオライトの持つ結晶水の脱水によるものと考えられる。DTA 曲線にはこの脱水による吸熱ピークが 200℃ 付近まで存在していることが確認できる。875℃ 付近の吸熱ピークは、後述する図 9 から明らかなように Li 型ゼオライトが γ-ユークリプタイトに構造変化したことによるものと考えられる。

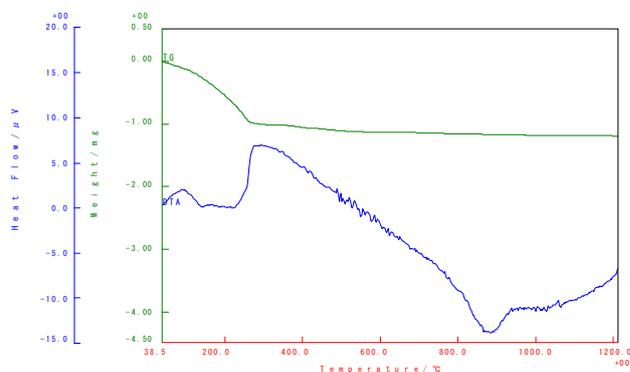


図 8 生成物の TG-DTA 曲線 (出発原料：蛙目粘土)

蛙目粘土を 600℃ で仮焼、60℃・72h 水熱合成した粉末生成物を 300、600、900、および 1200℃ で熱処理し、構造変化を調べた。X 線回折分析の結果を図 9 に示す。300℃ で熱処理した粉末生成物は、結晶水がすべて脱水した後の無水 ABW 型ゼオライトに構造が変化した。この構造は 600℃ の熱処理でも安定していた。また 900℃ で熱処理すると γ-ユークリプタイトに結晶構造が変化した。この構造は 1200℃ でも安定して存在していた。

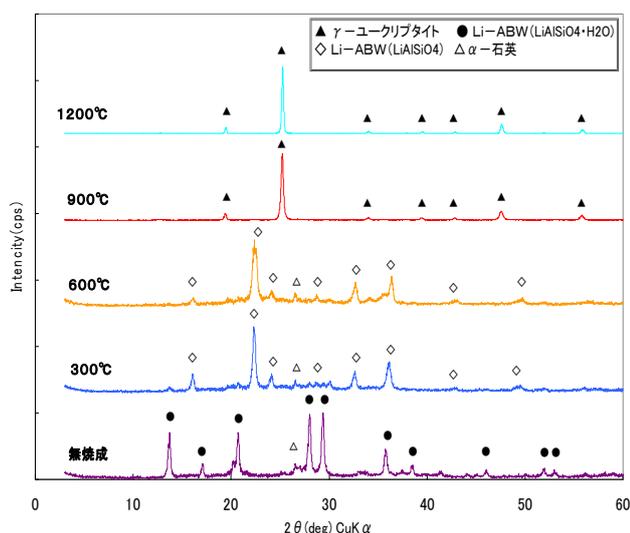


図 9 生成物の各熱処理温度による構造変化
(出発原料：蛙目粘土)

3.2.3 粉体特性

蛙目粘土を出発原料として各条件で合成した粉末生成物の比表面積を測定した結果を表 2 に示す。仮焼温度・水熱合成温度共に低くなるほど、比表面積が大きくなった。これは低温での合成条件では結晶成長の速度が遅いため、小さな粒子が多く存在するためであると考えられる。比表面積が大きくなるほどアルカリ骨材反応抑制効果が高くなると予想されるため、仮焼温度・水熱処理温度共に低くすることが望ましいと推定される。

表 2 生成物の比表面積(m²/g) (出発原料：蛙目粘土)

水熱合成温度 仮焼温度	室温	60℃	90℃
500℃	115.1	93.5	89.6
600℃	117.4	61.4	63.6
700℃	114.2	57.5	66.6

4. 結び

本研究の結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 蛙目および木節の両粘土から、水熱合成法により Li 型ゼオライトを合成することができた。最適な原料粘土仮焼温度は、400℃以下であると Li 型ゼオライ

トの生成が認められないため、500℃とすることが望ましいと考えられる。また、出発原料粘土の違いによる粉末生成物の差異は見られなかった。水熱合成温度は室温と 60℃ で比較するとゼオライトの生成量に大きな差があるが、60℃ と 90℃ で比較するとほとんど変わらないため、最適な温度は 60℃ であるといえる。

- (2) 粉末生成物の SEM 像から、Li-ABW 型ゼオライトの一次粒子は 1μm 程度であり、それらが凝集して二次粒子を形成していることがわかった。また、Li-ABW 型ゼオライトの熱分析結果から、TG 曲線では 200℃ 付近までゼオライト中の結晶水の脱水による急激な重量減少がみられた。DTA 曲線にも 200℃ 付近まで、脱水にともなう吸熱ピークが確認された。875℃ 付近の吸熱ピークは、Li 型ゼオライトが γ-ユークリプタイトに構造変化したことによるものと考えられる。実際に 900℃ で粉末生成物を焼成したものの X 線回折結果では、鉱物相は γ-ユークリプタイトであった。粉末生成物の比表面積はおおよそ 60~120m²/g であり、原料仮焼温度と水熱処理温度が共に低いほど比表面積は大きくなる傾向があった。

今後は得られた粉末生成物をモルタルに混合し、モルタルの経時変化による膨張率を測定することにより、粉末生成物のアルカリ骨材反応抑制効果の評価を行う (JIS K 1146 骨材のアルカリシリカ反応性試験方法“モルタルバー法”による)。得られた結果と合成方法を照らし合わせ、よりアルカリ骨材反応抑制効果の高いゼオライトの合成方法を模索する予定である。

文献

- 1) 松本, 湯澤, 上原, 水野, 後藤: 無機マテリアル学会第 120 回学術講演会講演要旨集, 48(2010)
- 2) 水野, 上原, 佐藤, 松本, 後藤: 第 53 回粘土科学討論会講演要旨集, 32(2009)