
鉄鋼スラグの高機能性ゼオライト素材化と利用に関する研究

(課題番号 09651034)

平成9年度～平成10年度科学研究費補助金(基盤研究(C)一般(2))
研究成果報告書

平成11年4月

研究代表者 山崎 淳 司

(早稲田大学理工学部教授)

早稲田大学図書館

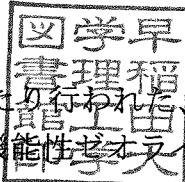


260199006136

k

理工

は し が き



本報告書は平成9年度から平成10年度にわたり行われた、文部省科学研究費補助金による基盤研究(C)一般(2)「鉄鋼スラグの高機能性ゼオライト素材化と利用に関する研究」(課題番号 09651034)の研究成果をまとめたものである。

本研究では、鉄鋼製錬の際に副次産物として大量に発生する鉄鋼スラグの新規素材への転換を目的として、単純操作かつ高収率にFAU型やMFI型ゼオライトなどのアルミノケイ酸塩系の高機能性素材を合成するプロセス開発を行った。まずゼオライト合成の出発物質を調製するために、各種スラグ(高炉水砕、高炉徐冷、転炉、脱シリカの各スラグ)を磨砕(ボールミルおよび振動ミル)と酸処理によるアルミノシリケート系出発原料の調製の最適条件を検討した。その結果、磨砕条件により酸処理時の溶脱元素に選択性が発生すること、室温での濃塩酸処理により、ゼオライト合成の際に阻害因子となるカルシウムを完全に除去した活性シリカゲルが迅速に得られること、さらに適当な酸/スラグ比での希塩酸処理により、Si/Al比が制御されたアルミノケイ酸ゲルが調製できることを示した。また、マイクロ波加熱による水熱処理により、通常の水熱処理に比較して短時間かつ高効率に酸処理が行えることがわかった。これらのスラグから調製されたアルミノシリカ系原料をアルミン酸ナトリウム水溶液中で水熱処理することにより、高純度のFAU型(XおよびY型)及びZSM5型ゼオライトを高収率で得られた。このゼオライト合成についても、マイクロ波加熱水熱処理により、通常的外部加熱水熱処理に比較して、やはり短時間かつ均質な細粒として試料調製ができることがわかった。また、今回得られたアルミノシリカ系出発物質からは、 Al_2O_3 、NaF、 MgF_2 及びMgOと乾式混合、ペレタイズしたものを800~1300℃で焼成することにより、様々な化学組成の四ケイ素フッ素雲母及びフッ素金雲母も合成出来た。得られた雲母は、高結晶性、自形薄板状の均質粒径であった。これらの合成物は、市販製品に比較して、同等以上の高結晶性を有し、かつ均質細粒であることから、各種材料作製の新規素材供給源として十分に利用可能であることが示された。

この研究を進めるにあたり、共同研究者としてご協力いただいた十河 友氏(早稲田大学理工学部資源工学科助手)、そして友末洋一、飯塚史明、高澤康裕、曾根俊介、繁宮 賢の諸氏(当時、早稲田大学・大学院学生)には厚く感謝の意を申し上げる。

研究組織

研究代表者：山崎淳司（早稲田大学理工学部・教授）

研究経費

平成 9年度	290万円
平成10年度	50万円
計	340万円

研究発表

(ア) 学会誌等

上原元樹、山崎淳司、堤貞夫、塩基性炭酸鉛カルシウム-膨潤性雲母複合体（スーライト様物質）の合成と性質、日本セラミックス協会学術論文誌、Vol. 105, pp. 897-901 (1997年10月).

平岩万奈、山崎淳司、名古屋俊士、Na-X型ゼオライトによるフロン11分解の分子動力学シミュレーション、日本セラミックス協会学術論文誌、Vol. 105, pp. 902-905 (1997年10月).

十河 友、飯塚史明、山崎淳司、アポフィライトからの含水層状シリカ及び層状アルミノシリケートの調製とその性質、日本セラミックス協会学術論文誌、Vol. 106, pp. 160-168 (1998年2月).

山崎淳司、西戸裕嗣、Laumontiteの鉱物化学—特に脱復水挙動について—、ゼオライト、Vol. 14, pp. 153-158 (1997年12月)

十河 友、熊澤 務、山崎淳司、アポフィライトから調製した層状アルミノシリカのメチレンブルー吸着、粘土科学、Vol. 38, pp. 47-53 (1998年12月)

(イ) 口頭発表

Y. Sogo and A. Yamazaki, Preparation of New Layered Silica and Alumino-Silicate Hydrate from Apophyllite, ZMPC '97 (International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals), 1997年8月24日

生駒俊之、山崎淳司、中村 聡、大柿真毅、赤尾 勝、湿式法により合成した単斜晶系水酸アパタイトの結晶構造、日本セラミックス協会第10回秋季シンポジウム、1997年10月2日

関口洋史、山崎淳司、QCM法による金属薄膜の室温酸化挙動の検討、第33回熱測定討論会、1997年11月1日

坂本尚史、山崎淳司、堤 貞夫、 $K-H_3O$ 系ミョウバン石の合成と熱分析、第33回熱測定討論会、1997年11月1日

山崎淳司、十河 友、CRTA-MS測定によるNa-TPA-ZSM5のテンプレート脱離挙動の速度論的検討、第13回ゼオライト研究発表会、1997年11月27日

十河 友、熊澤 務、山崎淳司、アルミノシリカーAPへのアルキルアミン及びピリジンの脱吸着挙動、日本セラミックス協会1998年度年会、1998年3月29日

上原元樹、梅沢 卓、山崎淳司、堤 貞夫、水酸化ニッケルバーミキュライト複合体の合成、日本セラミックス協会1998年度年会、1998年3月30日

十河 友、熊澤 務、沖原 健、山崎淳司、Al/Si比の異なるアルミノシリカーAPの調製、第42回粘土科学討論会、1998年10月6日

上原元樹、梅沢 卓、山崎淳司、堤 貞夫、水酸化ニッケルバーミキュライト複合体の合成、第42回粘土科学討論会、1998年10月6日

長井拓郎、十河 友、山崎淳司、水砕高炉スラグからのイモゴライトの合成、第42回粘土科学討論会、1998年10月7日

(ウ) 出版物

日本粘土学会編 (分担執筆)、“粘土の世界”、KDDクリエイティブ、1997年6月

日本熱測定学会編 (分担執筆)、“熱量測定・熱分析ハンドブック”、丸善、1998年10月

研 究 成 果

目 次

	頁
1. 緒論	1
2. 実験	11
3. 鉄鋼スラグの酸リーチング	14
4. Na 型フッ化金雲母の合成	29
5. X型ゼオライトの合成	38
6. Y型ゼオライトの合成	45
7. X, Y型ゼオライトの合成に関する総合考察	63
8. マイクロ波水熱処理	74

1. 緒論

1.1 研究目的

製鉄過程における副生成物である鉄鋼スラグの量は年間約3000万トン発生し、この多くは高炉セメントや路盤材として使われており、大半は再資源化されている。しかしこれらの利用法はいずれも低付加価値であり、また埋立等の用途が減りつつあるため最近では発生量に比べて需要が追いついていない。このため新たな利用法の開発が急務とされている。

そこで鉄鋼スラグを酸処理することによって化学組成を調製し、この中から適当なものを出発物質として選択し、高付加価値物質とされているNa型フッ化金雲母及びX,Y型ゼオライトの合成を試みた。

1.2 鉄鋼スラグについて

1.2.1 鉄鋼スラグの種類及び性質

スラグは主として金属を取り出すための金属精練を行う際に生ずる廃棄物のことを言う。その中で鉄鋼生産時の生ずるスラグのことを鉄鋼スラグという。鉄鋼スラグには大きく分けて高炉スラグ及び製鋼スラグの2種のスラグがあり、それぞれ製鉄過程、製鋼過程から生産されるものである。

高炉スラグには冷却方法の違いによって水砕高炉スラグ、徐冷高炉スラグ、半急冷スラグの3種のスラグに分けられる。この中の半急冷スラグは水砕高炉スラグと徐冷高炉スラグの中間の冷却方法で冷やされたものであるが日本ではほとんど生産されていない。水砕高炉スラグと徐冷高炉スラグの性質の違いをTable1.1に示す。

製鋼スラグは大きくは転炉スラグ及び電気炉スラグの2種に分かれる。転炉スラグには転炉に入れる前の予備処理としてSi,P,Sを除去する行程のときに生ずるスラグ及び転炉から出るスラグ(狭い意味での転炉スラグ)がある。転炉スラグには膨張崩壊するものがあり、また一般天然骨材に対して比重が大きく、吸水性が低い。このため高炉スラグと比較して利用価値は低い。

電気炉スラグには酸化スラグ及び還元スラグの2種があり、化学組成はそれぞれ異なっている。また形状は酸化スラグが塊状であるのに対して、還元スラグは約60%が粉状になる。

それぞれのスラグの化学組成をTable1.2に、またスラグ碎石の物理的性質をTable1.3に示す。

1.2.2 鉄鋼スラグのリサイクル利用について

鉄鋼生産の際に生成する高炉スラグ及び製鋼スラグはかつては大半が埋立用及び路盤材として使用されていた。しかし土地の造成が激減したことにより、埋立用以外の用途開発が進行していった。現在の鉄鋼スラグの主な用途をFig.1.1に示す。

1)高炉スラグについて

徐冷高炉スラグは道路、鉄道用路盤材、コンクリート用粗骨材、土工用材、セメントクリンカー原料、ロックウール原料等に用いられ、一方水砕高炉スラグはセメント原料、コンクリート用細骨材、土工用材、地盤改良材、珪酸石灰肥料等に用いられている。1976年当時迄は埋立用及び路盤材としての使用が大半であり販売比率は低かったが、高炉スラグの利用技術の進歩によりセメント用の消費が増大した結果、販売比率が増加した。高炉スラグの利用状況の推移をFig.1.2に示す。

2)製鋼スラグについて

転炉スラグには膨張崩壊性があるため、路盤材をはじめとする骨材としての利用には難点があったが、研究の進歩に伴い、エージングを組織的に行うことによって安定化させるシステムが解明された。そのため道路用材としての評価が確立した。しかし高炉スラグと比較するとその利用率は低い数字にとどまっている。転炉スラグの利用状況の推移をFig.1.3に示す。

一方電気炉スラグは硬質で安定した素材であるので、道路用材に適しておりその利用率は高い。

1.3 Na型フッ化金雲母について

1.3.1 フッ化金雲母の性質及び利用状況

雲母(mica)は組成式が $X_2Y_{4-6}Z_3O_{20}(OH,F)_4$ ($X=K,Na,Ca,12$ 配位; $Y=Fe,Mg,Al,Mn,Ti,Li,6$ 配位; $Z=Si,Al,4$ 配位)の成分をもつフィロ珪酸塩であり、板状結晶をしており、硬度2.5~4、比重2.75~3.2。雲母は最も普通の造岩鉱物であり、酸性~塩基性火成岩、大部分の変成岩、堆積岩中に産する。また雲母の結晶構造の模式図をFig.1.4、Fig.1.5に示す。

フッ素雲母は天然雲母の結晶構造中のOH基がFに同形置換されたものであり、その代表的なものがフッ化金雲母である。これはOH基を含まないので高温加熱しても崩壊することなく熔融できるという利点をもつ。合成雲母と天然雲母の性質の比較をTable1.4に示す。

またフッ化金雲母の重要な性質に膨潤性がある。これはフッ化金雲母が例えば水により湿潤すると層間隔が広がることである。これには段階的に層間

隔値が広がる限定膨潤型と、X線による底面反射が不明瞭になる自由膨潤型の2種がある。フッ化金雲母の膨潤特性をTable1.5に示す。

非膨潤性のフッ化金雲母は主にマイカセラミックスとして利用されており、その他には低水素系アーク溶接棒フラックスの添加剤、シリコン系耐熱塗装用フィラー、特殊鋼のスケール発生抑制剤等の用途がある。一方膨潤性のフッ化金雲母はイオン交換体の触媒や無機フィルムを中心とした用途開発が行われている。

1.3.2 フッ化金雲母の合成について

雲母の合成方法としては、水熱合成法、固体間反応法、熔融法がある。水酸雲母を合成するには水熱合成法が用いられる。しかし高温高圧(900℃～1000℃、1000～15000psi)が必要なので工業的生産手段としては不適である。フッ化金雲母は通常、固体間反応法、熔融法によって合成されるが、熔融法のほうが大きな結晶を得ることができるので工業的にはこちらで合成されている。熔融法は加熱方式により外熱式(ルツボ法)及び内熱式の2種に大別されるが、エネルギー効率や生産性の点で内熱式の方が量産に適している。

今回の実験で用いた方法は固体間反応法である。これは多少の共生物質が含まれ、多結晶粉末状で良い場合に用いられる。本実験においてはKoyama(1985)らの条件から加熱保持温度1200～1300℃、冷却速度10℃/min.(600℃/h)として実験を行った。

1.4 X,Y型ゼオライトについて

1.4.1 X,Y型ゼオライトの性質及び利用状況

ゼオライト(zeolite)はギリシア語の沸騰する石という意味であって、これは吹管でふくれて水蒸気を放出することによる。鉱物学的にはゼオライト群に属しており、天然産のものばかりでなく数多くのもが合成されていて、なかには天然に存在が確認されていない種も多数存在する。ゼオライトは本来アルカリ及びアルカリ土類金属を含むアルミノ珪酸塩であり、その特有の三次元トンネル構造、沸石水、交換性陽イオンなどの存在によりイオン交換能、吸着分離能などの特異な性質を有する。そして、これらの物性を利用しての多方面の工業的用途をもっている。このため、ゼオライトは機能性材料の一つとして注目されており、基礎及び応用面で様々な研究が行われている。

今回の合成目標としてはフォージャサイト(faujasite)とほぼ同じ構造をもつX,Y型ゼオライトとした。これらの化学式は $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ で表さ

れ、 $x=2\sim 3$ のものをX型ゼオライト、 $x=3\sim 6$ のものをY型ゼオライトと分けられる。

骨格構造の組み立ての原理はソーダライト(sodalite)の立方八面体骨組み単位がダイヤモンド型格子の格子点を占め、Fig.1.6上図のように八面体の六員環部分に六方柱の連結部ができています。またダイヤモンド型格子であるため単位格子中にFig.1.6下図のように4箇所 $12\sim 13\text{\AA}$ もある大きな空洞をもっている。そしてこの空洞への通路の窓は有効直径 $8\sim 9\text{\AA}$ の十二員環である。

X型ゼオライトは洗剤のビルダー、吸着材、触媒等に使用されている。一方Y型ゼオライトは石油精製のための接触分解用触媒として大量に消費されている。

1.4.2 ゼオライトの合成について

ゼオライトの大部分は非平衡状態において準安定相として現われる。このために普通のいわゆる水熱合成とはかなり趣を異にしている。多くのゼオライトは 100°C 前後の低温で生成するので大規模な製造も比較的簡単である。

工業的にゼオライトを合成するための一般的条件は

- 1) 反応しやすい出発物質を用いる
- 2) NaOHあるいはKOHのようなアルカリ金属の水酸化物を用いて、かなりpHの高いところで結晶化させる
- 3) 低い温度の水熱条件で反応が行われる
- 4) ゲル中の各成分の過飽和度が高いこと。このために結晶化の過程で多数の核生成がある。

の4つの条件である。

はじめの原料としては、アルミン酸ナトリウム、珪酸ナトリウム及びNaOHあるいはKOHの水溶液から作られた均一なアルミノ珪酸ゲル又はシリカゾル、シリカゲルを含む不均一なアルミノ珪酸ゲルを用いてこれを水熱条件下で結晶化させると分子ふるいゼオライトが得られる。ゲルの生成と結晶化の模式図をFig.1.7に示す。

Table1.1 水砕高炉スラグと徐冷高炉スラグの性質の違い

	水砕高炉スラグ	徐冷高炉スラグ
冷却速度	数百°C/sec.	数~数十°C/sec.
鉱物組織	非晶質	斑状構造
物性	水硬性を もつ	耐火, 断熱性 に優れる
形状	多孔質, 角張っている	粗面, 気孔 をもち稜角性

Table1.2 各スラグの化学組成

	高炉スラグ	転炉スラグ		電気炉スラグ	
		転炉スラグ	脱Siスラグ	酸化スラグ	還元スラグ
SiO ₂	33.6	13.8	41.2	19.0	27.0
CaO	40.9	44.3	22.8	38.0	51.0
Al ₂ O ₃	14.2	1.5	2.8	7.0	9.0
FeO	0.4	22.5	9.9	19.6	1.9
MgO	6.3	6.4	2.0	6.0	7.0
S	1.0	0.1	0.5	0.4	0.5
MnO	0.6	5.3	14.0	6.0	1.0
TiO ₂	1.3	1.5		0.7	0.7

Table1.3 スラグ碎石の物理的性質(クリーン・ジャパン・センター1985)

試験項目	単位	ス ラ グ 碎 石			天 然 砂 利		
		高炉スラグ	転炉スラグ	電気炉スラグ	川砂利	陸砂利	山砂利
安定性*	%	1.7~3.8	0.2~1.3	0.3~1.4	2.1~9.1	6.4~8.5	5.1~19.6
絶乾比重	—	2.2~2.6	3.2~3.6	3.4~3.6	2.6~2.7	2.5~2.6	2.5
吸水率	%	1.1~6.0	0.6~2.1	1.1~1.4	1.3~1.5	1.2~1.6	1.1~2.2

* 骨材の気象作用に対する耐久性を示すもので、硫酸ナトリウム飽和溶液に骨材を浸漬し、破壊するものの割合で表わす。

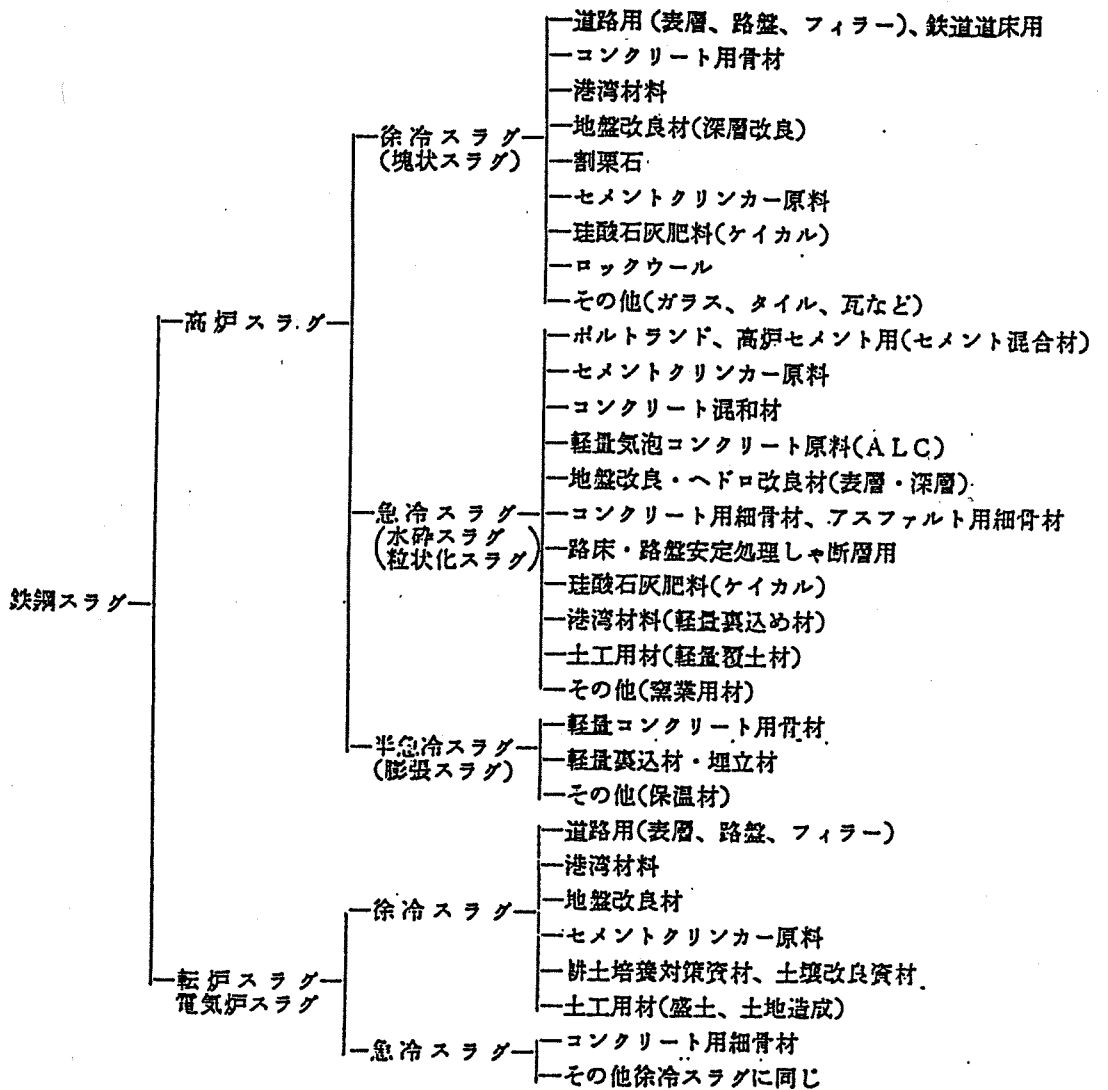


Fig.1.1 鉄鋼スラグの用途(スラグ資源化委員会1980)

Table1.4 合成雲母と天然雲母の性質(杉森健一郎1986)

性 質	天 然 雲 母		合 成 雲 母	
	白 雲 母	金 雲 母	F - 金 雲 母	四 ケ イ 紫 雲 母
比 重 (g/cc)	2.7~3.0	2.7~2.9	2.85	2.65
硬 度 (Mohs)	2~3	2~3	3.4	3.0
抗 折 力 (Kg/md)	23.5~26.5	10~13	—	—
引張り強度 (Kg/md)	35~39 (28) ※	20~28	—	—
弾 性 率 (Kg/md)	16,000~21,000	—	(27~31) 17,500	15,000
脱 水 温 度 (°C)	700~900	800~980	なし	なし
最 高 使 用 温 度 (°C)	550	800	1,100	800
溶 融 温 度 (°C)	—	—	1,375	1,250
比 熱 (cal/g·°C)	0.208	0.206	0.2	0.2
体積固有抵抗 (Ω cm)	$>10^{14}$	—	8×10^{15}	$10^{14} \sim 10^{15}$
誘 電 率	5~9.3(1MC) (6.2(5MC))	5.4~5.8(1MC)	6.2(1MC) (6.3(5MC))	6.2(1MC)
誘 電 正 接 ($\times 10^{-4}$)	2(1MC) (31(5MC))	40~70(1MC)	8(1MC) (6~17(5MC))	10(1MC)
耐 電 圧 (KV/mm)	—	25~70	—	25以上

Table1.5 フッ素雲母の膨潤特性(杉森健一郎1986)

W (層間イオン)	(X,Y) (6 配位イオン)	Z=Si (4 配位イオン)	Z=Ge (4 配位イオン)
K	Mg ₂ Li	非膨潤	非膨潤
K	Mg _{2.5}	"	"
K _{2/3}	Mg _{2 1/3} Li _{1/3}	"	"
K _{1/3}	Mg _{2 2/3} Li _{1/3}	"	"
Na	Mg ₂ Li	限定膨潤(二水層)	限定膨潤(一水層)
Na	Mg _{2.5}	自由膨潤	限定膨潤(二水層)
Na _{2/3}	Mg _{2 1/3} Li _{1/3}	"	
Na _{1/3}	Mg _{2 2/3} Li _{1/3}	"	
Li	Mg ₂ Li	"	自由膨潤
Li _{2/3}	Mg _{2 1/3} Li _{1/3}	"	"
Li _{1/3}	Mg _{2 2/3} Li _{1/3}	"	"

一般式: $W_{1-1/3} (X,Y)_{2.5-3} (Z_4O_{10}) F_2$

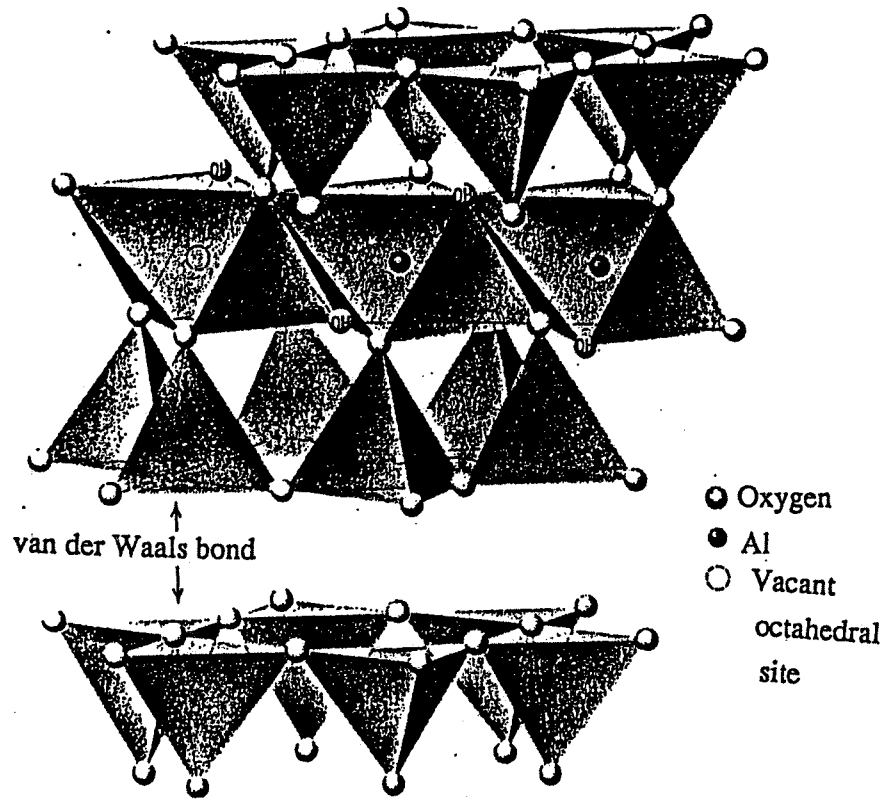


Fig.1.4 Diametric sketch of a *t-o-t* type layer as in pyrophyllite, from Manual of Mineralogy by Klein & Hurlbut(1993).

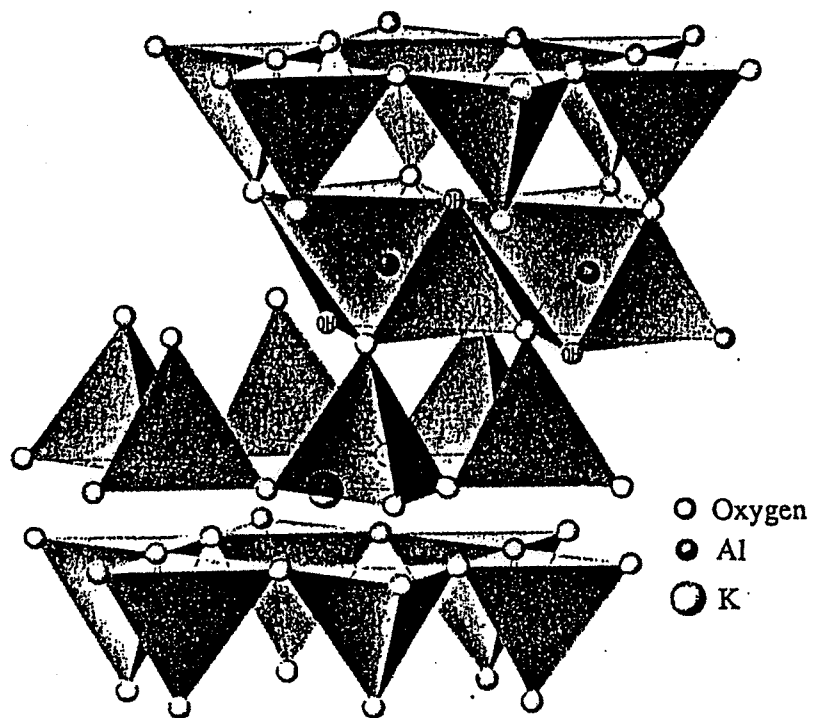


Fig.1.5 Diametric sketch of a muscovite structure, from Manual of Mineralogy by Klein & Hurlbut(1993).

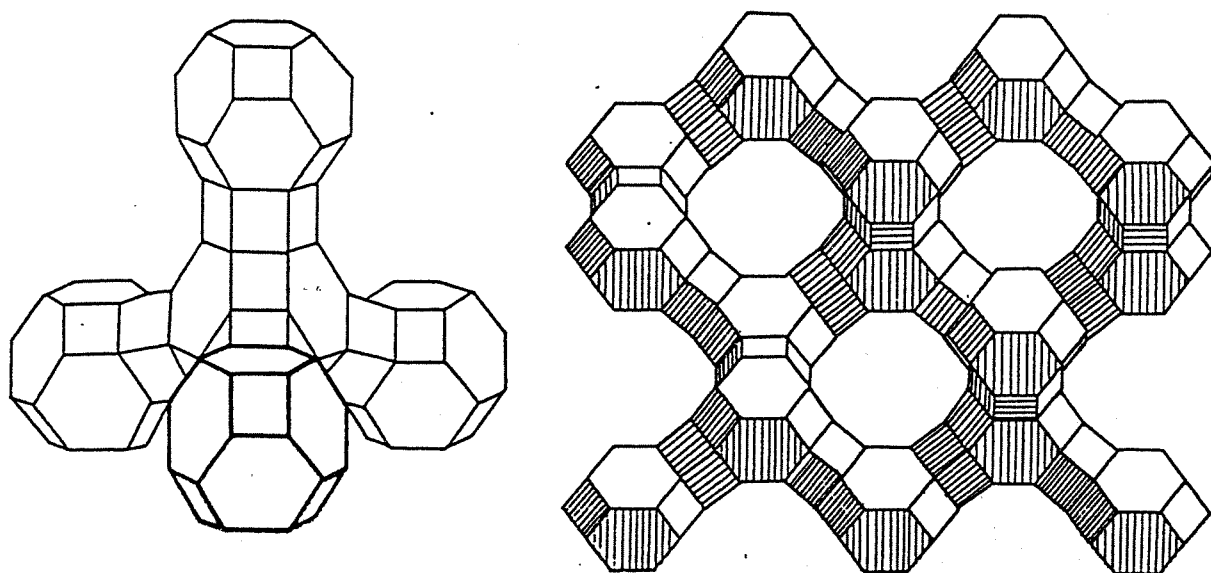


Fig.1.6 Faujasiteの結晶構造(高橋浩ら1967)

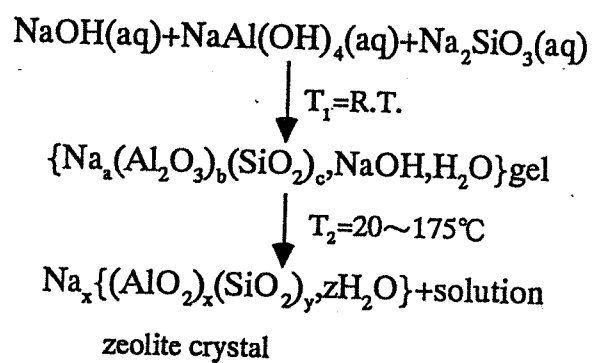


Fig.1.7 ゼオライト結晶生成の反応機構(原伸宣、高橋浩1975)

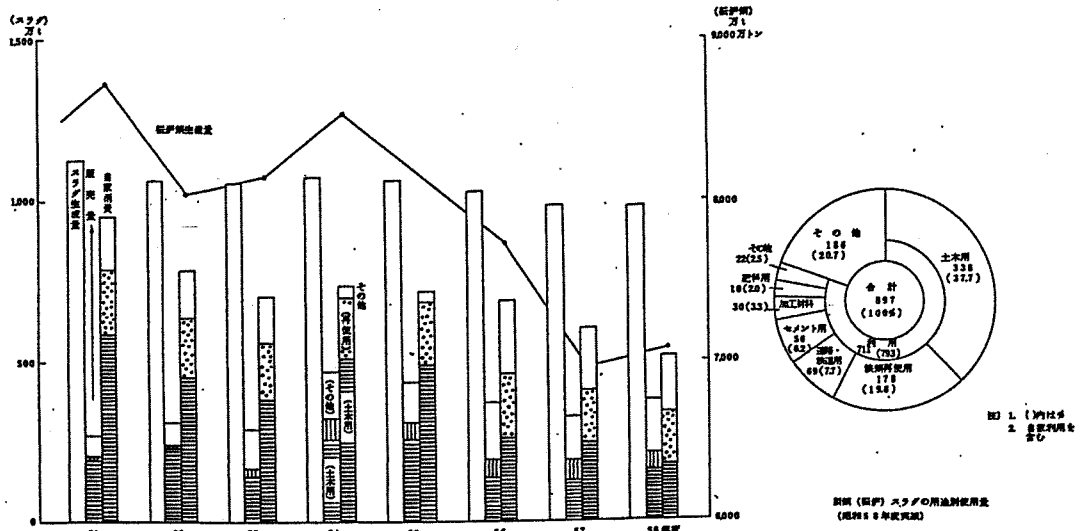


Fig.1.3 転炉スラッグの利用状況の推移(クリーン・ジャパン・センター1985)

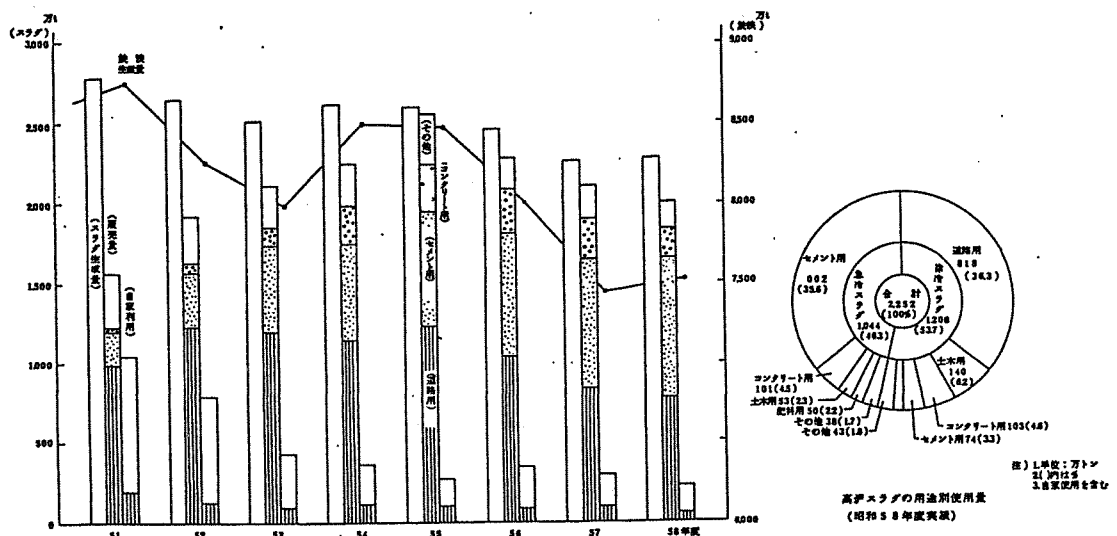


Fig.1.2 高炉スラッグの利用状況の推移(クリーン・ジャパン・センター1985)

2. 実験

2.1 X線回折

本研究では、出発物質及び合成物の同定には、(株)リガク製ガイガーフレックスX線ディフラクトメーターRAD-IR型を用いて、以下の条件で行なった。試料はめのう乳鉢にて指頭を感じぬ程度(約10 μ m径以下)まで粉砕したものを、ガラス製試料ホルダーにつめて測定に供した。なお、1回の処理で得られる試料量が少ないものは、試料ホルダーを幅5mmの細いものに換えて測定した。

Target	Cu	Slit system	1° -0.3mm-1°
Filter	Monochromator	Step width	0.01°(2 θ)
Voltage	40kV	Scanning speed	2/min.
Current	20mA	Scanning angle	2-80°(2 θ)

また、生成したゼオライトX及びYの格子定数を求めるには格子定数精密化プログラムXRAY(Appleman, D. E. Evans, H. T. Jr(1973))を用いてそのデータを最小二乗法により精密化し各反射の指数と正確な格子定数を同時に求めた。

2.2 化学組成分析

各試料の化学組成は、日本電子(株)製JSM-5400走査型電子顕微鏡(本体), Link Ltd.製QX200JI(EDSシステム)を用いて, accelerate voltage 15kV, magnification $\times 10000$, scanning modeでエネルギー分散法により求めた。なお試料はスライドガラス上に導電性カーボン両面テープを用いて固定し、これに250Å程度のカーボン蒸着を行なったものを測定に供し、測定値の補正はZAF法により行なった。なお、含水量は熱分析(TG)で1000°Cまでの加熱減量の値より求めた。

2.3 熱分析

TG-DTA同時測定を(株)リガク製サーモフレックスTAS-100 SYSTEMを用いて以下の条件で行なった。

Sample weight	10.0mg
Reference	α -Al ₂ O ₃

Heating rate	10°C/min.
TG sensitivity	20%/full scale
DTA sensitivity	±50mV/full scale
Atomosphere	in static air
Thrmo couple	Platinel-Platinel

2.4 赤外吸収スペクトル測定

赤外吸収スペクトルを日立製作所(株)製I-2000型赤外分光光度計(製造番号0206-010及び0207-007)を用いて、試料重量1に対してKBr500の割合で混合したものをプレスして透明錠剤とするKBr錠剤法により以下の条件で行なった。

Scanning range	4000-400cm ⁻¹
Mode	%T
Resolution	3cm ⁻¹

2.5 比表面積測定

Na型フッ化金雲母の比表面積測定にはMicromeritics Co Ltd.、島津製作所(株)製自動比表面積測定装置DigiSorb2600を用い、3点法により以下の条件で、BET型により測定を行った。

Gas-exhaustion temprature	300°C
Gas-exhaustion time	120min.
Absorption gas	N ₂

X,Y型ゼオライトの比表面積測定にはMicromeritics Co Ltd.、島津製作所(株)製自動比表面積測定装置ジェミニ2360及びサンプル脱ガス装置Vacprep061を用い、5点法により以下の条件で、測定を行った。

Gas-exhaustion temprature	300°C
Gas-exhaustion time	120min.
Absorption gas	N ₂
First rel. pressure	0.5P/P ₀
Last rel. pressure	0.2P/P ₀
Moleculer cross-section area	default:0.162sqnm
Absorption gas/liquid density conversion coefficient	default:0.0015468

測定値をBET型によるものとLangmuir型によるものとして計算した場合の相関関数の比較から、Langmuir型による値を採用した。

2.6 走査型電子顕微鏡観察

試料の形態観察を、日本電子(株)製JSM-5400走査型電子顕微鏡を用いて行った。試料はスライドガラス上に電導種カーボン両面テープを用いて固定し、これに金蒸着の膜厚を400Åとしたものについて、加速電圧20kV、倍率200-20000の条件で観察を行なった。

3. 鉄鋼スラグの酸リーチング

ここでは鉄鋼スラグを珪酸塩鉱物合成のための出発物質の調製条件を決定するためそれぞれのスラグの酸に対する挙動を調べた。

3.1 試料

実験に用いた鉄鋼スラグとしては、川崎製鉄(株)より提供された水砕高炉スラグ、徐冷高炉スラグ、脱Siスラグ、転炉スラグ(各々200mesh以下に粉碎されたもの)の4種のスラグを使用した。

各試料の構成元素重量組成比をTable3.1~3.4に示す。

3.2 各スラグの酸処理

3.2.1 実験方法

酸処理は各試料1gを精秤し、これを100mlの塩酸、硝酸及び硫酸水溶液の中で30℃、1時間攪拌したのち遠心分離によって固液分離し、さらに傾斜法を用いて蒸留水により洗浄したのちに約60℃で乾燥した。また酸処理溶液の濃度は、塩酸、硝酸は $0.1\sim 6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で行い、硫酸は $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で行った。得られた処理物はめのう乳鉢で適当な粒度まで粉碎したのち、各実験に供した。

3.2.2 結果及び考察

3.2.2.1 X線回折測定

1) 水砕高炉スラグ

元のスラグ試料は非晶質であり、塩酸、硝酸を用いて酸処理したところ、 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上ではどちらの酸の場合でも1時間処理で全量溶解してしまった。なお $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときはどちらの酸の場合でも非晶質であった。また硫酸により酸処理をしたところ、元試料の半分程度のgypsum(CaSO_4)が生成した。

2) 徐冷高炉スラグ

元のスラグ試料の塩酸、硝酸処理のX線回折パターンをFig.3.1及び3.2に示す。元の試料には主にgehlenite($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)-akermanite($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)のmelilite系固溶体が主成分であり、他にわずかにperovskite(CaTiO_3)の存在が確認された。これを塩酸により酸処理したところ、濃度 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときにほとんど溶解し、melilite系固溶体の回折ピーク強度が大幅に低下し、perovskiteの回折ピーク強度が強くなっている。そして濃度が濃くなるにつれてperovskiteの回折ピーク強度も低下してきている。これに対し硝酸による酸処理をした場合は、塩酸の場合よりも反応性が低いもののほぼ同様な挙動を示した。ま

た硫酸により酸処理をしたところ、元試料とほぼ同量程度の gypsum が生成した。

3) 脱Siスラグ

元のスラグ試料の塩酸、硝酸処理のX線回折パターンをFig.3.3及び3.4に示す。元の試料には、gehlenite-akermaniteのmelilite系固溶体、perovskite、andradite $\{Ca_3Fe_2(SiO_4)_3\}$ の回折ピークが確認された。これを塩酸により酸処理したところ $1\text{mol}\cdot\text{dm}^3$ のときにgehlenite-akermaniteのmelilite系固溶体の回折ピークが消滅し、perovskite、andraditeの回折ピーク強度が強くなり明瞭になってきている。Andraditeは元の試料からははっきりとした回折ピークは確認されないが、高温高压の条件でしか生成しない鉱物なので始めからこのスラグ中に存在していたものと考えられる。これに対し硝酸による酸処理をした場合は、塩酸の場合よりも反応性が低いもののほぼ同様な挙動を示した。また硫酸により酸処理をしたところ、元試料とほぼ同量程度の gypsum が生成した。

4) 転炉スラグ

元のスラグ試料の塩酸、硝酸処理のX線回折パターンをFig.3.5及び3.6に示す。元の試料にはcalcite($CaCO_3$)、larnite(Ca_2SiO_4)、magnesioferrite($MgFe_2O_4$)、glaucocroite($(Ca,Mn)_2SiO_4$)の回折ピークが確認された。これを塩酸により酸処理したところ $1\text{mol}\cdot\text{dm}^3$ のときにcalcite、larniteの回折ピークが消滅し、magnesioferrite、glaucocroiteの回折ピーク強度が強くなってきている。これに対し硝酸による酸処理をした場合は、塩酸の場合とほぼ同様な挙動を示した。また硫酸により酸処理をしたところ、元試料とほぼ同量程度の gypsum が生成した。

3.2.2.2 化学組成分析及び溶解挙動

1) 水砕高炉スラグ

水砕高炉スラグ及び酸処理物の元素重量組成比をTable3.1に示す。塩酸により酸処理したところ、処理濃度の上昇に伴い、Ca及びMgの含有率が約半分まで減少していき、Ti及びAlの含有率が上昇している。これに対し硝酸による酸処理をした場合は、塩酸の場合よりも反応性が低いもののほぼ同様な挙動を示した。しかしどちらの酸でも $1\text{mol}\cdot\text{dm}^3$ 以上の濃度での処理では完全に溶解してしまい、この条件では酸処理による化学組成の調整はかなり難しいものと考えられる。また硫酸により酸処理をしたところ、Mg,Al,Caの含有率が大幅に減少し、gypsumと考えられる白色粉末が生成沈殿した。

2) 徐冷高炉スラグ

徐冷高炉スラグ及び酸処理物の元素重量組成比をTable3.2に示す。塩酸により酸処理したところ、処理濃度の上昇に伴い、Mgの含有率が緩やかに減少していき、Alの含有率は $2\text{mol}\cdot\text{dm}^3$ 以上の濃度で急激に減少している。またperovskiteと考えられるCa及びTiの含有率の大幅な上昇がみられる。処理物の量は $1\text{mol}\cdot\text{dm}^3$ 以上の濃度での処理では試料の大部分が(95%以上)溶解した。これに対し硝酸による酸処理をした場合は、塩酸の場合よりも反応性が低いもののほぼ同様な挙動を示した。また硫酸により酸処理をしたところ、Mg,Al等の含有率が減少し、さらにSの含有率が上昇しことから生成沈殿した白色粉末はgypsumと考えられる。

3) 脱Siスラグ

脱Siスラグ及び酸処理物の元素重量組成比をTable3.3に示す。塩酸により酸処理したところ、処理濃度の上昇に伴い、Si及びAlの含有率が低下していき、Al及びTiの含有率が上昇した。Tiの含有率の上昇はperovskiteによるものと考えられるがAlについては不明である。またこの試料も $1\text{mol}\cdot\text{dm}^3$ 以上の濃度では試料の大部分が(80%以上)溶解した。これに対し硝酸による酸処理をした場合も、ほぼ同様な挙動を示した。また硫酸により酸処理をしたところ、Al,Fe,Mnの含有率が大幅に低下し、S及びTiの含有率が上昇した。これはgypsumの生成とperovskiteの残留によるものと考えられる。またこの処理物も、ほとんどgypsumと考えられる白色粉末が生成沈殿した。

4) 転炉スラグ

転炉スラグ及び酸処理物の元素重量組成比をTable3.4に示す。塩酸により酸処理したところ、処理濃度の上昇に伴い、Caの含有率が大幅に低下していき、Si,Feの含有率が上昇している。これはmagnesioferrite及びglaucochroiteの残留による影響と考えられる。これに対し硝酸による酸処理をした場合は、塩酸の場合よりもかなり反応性が低いもののほぼ同様な挙動を示した。また硫酸により酸処理をしたところ、他の酸とは異なりCaの含有率はほとんど変化せず、Feの含有率が減少した。これもgypsumと考えられる白色粉末が生成沈殿した。

3.3 徐冷高炉スラグ及び脱Siスラグの酸処理

前節(3.2)の結果から、珪酸塩鉱物を合成するための出発物質としては適当なものが得られなかったため他の方法で酸処理を行うことにした。この中で水砕高炉スラグは酸に対して非常に溶解しやすく、また転炉スラグは遷移金属成分が多く、Siの成分が少ないのでそれぞれ組成を調整しにくいものと考

えられる。また硫酸による酸処理を行うとgypsumが生成し、硝酸による酸処理は塩酸と比較して挙動差があまり認められないことにより、使用する酸を塩酸に固定して、徐冷高炉スラグ及び脱Siスラグの酸処理をさらに続けていくことにした。

3.3.1 実験方法

上に述べた理由により、スラグとしては徐冷高炉スラグ及び脱Siスラグを用い、使用する酸を $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の塩酸100mlに固定して、これに加える試料の量を2~8gで変化させて、この挙動の変化を調べた。ここで徐冷高炉スラグは2、4、4.5、5、5.5、6、7、8gの試料量で酸処理実験を行い、一方脱Siスラグについては2、4、6gの試料量で酸処理実験を行った。

実際の処理実験は各条件で酸溶液中に粉体スラグを加えた後 50°C で1時間攪拌して酸処理を行なったのち遠心分離によって固液分離し、蒸留水によって洗浄した後、約 60°C で乾燥した。得られた処理物はめのう乳鉢で適当な粒度まで粉碎したのち、各実験に供した。

3.3.2 結果及び考察

3.3.2.1 X線回折測定

1) 徐冷高炉スラグ

塩酸100mlに対して処理量5、6、7gのX線回折パターンをFig.3.7及び3.8に示す。これによると粒子状処理物のほうは回折ピーク強度は弱くなっているもののほぼ徐冷高炉スラグの回折パターンと一致している。一方、ゲル状生成物のほうはいずれの生成物も非晶質であった。こちらの生成物のほうが反応性が高いと推定され、珪酸塩鉱物を合成する際の出発物質として適しているものと考えられる。また粒子状処理物及びゲル状生成物の模式図をFig.3.9に示す。

2) 脱Siスラグ

塩酸100mlに対して処理量2、4、6gのX線回折パターンをFig.3.10に示す。これによると前節での処理結果とほぼ同様にperovskite及びandraditeを中心とするものに変化した。また処理量が多くなるにつれて、元の脱Siスラグに含まれているgehlenite-akermanite等の残存もわずかに確認された。

3.3.2.2 化学組成分析

化学組成分析は塩酸100mlに対して徐冷高炉スラグの試料量4、5、6、7g

で処理したものについて行なった。この結果をTable3.5に示す。これによると粒子状処理物は処理量が増加するのに伴ってCaの含有率が上昇しており、Mg,Al,Ti等の元素も残存している。一方ゲル状生成物はMg,S,Ca等の含有率が大幅に低下し、ほぼSi-Al-O-H₂Oから成るゲルを得ることができた。

3.3.2.3 溶解挙動

1) 徐冷高炉スラグ

この酸処理実験で得られた溶解率、溶解量の変化のグラフをFig.3.11に示す。溶解量は処理量4~5gでほぼ飽和に達し、これ以上の処理量だと溶解量、溶解率とも大幅に減少することがわかった。また処理量が4.5g以上になるとゲル状物質が生成し、処理量5gのときに約1.5gで飽和に達したあとはその生成量はほぼ変化しなかった。

2) 脱Siスラグ

この酸処理実験で得られた溶解率、溶解量の変化のグラフをFig.3.12に示す。処理量の増加に伴い、溶解率は低下しているものの溶解量は増加していき、処理量6gのときの残留物の量は2g弱しかなかった。またゲルも生成しているもののその生成量は徐冷高炉スラグの場合と比較してその割合は低いものであった。

3.4 まとめ

以上の実験の結果をまとめると次の様である

1) 水砕高炉スラグ

このスラグは塩酸及び硝酸に対して非常に溶けやすいので化学組成の調整を行なうのが難しく、今回の酸処理条件の範囲では、Ca及びその他の遷移金属を減らして珪酸塩鉱物合成のための出発物質にするという目標には到達できないものと考えられる。

2) 徐冷高炉スラグ

このスラグからの粒子状処理物は、化学組成は改善されているが、まだCaの残存が見られ、また結晶質の部分が残っているので、珪酸塩鉱物合成のための出発物質としてはさらに調製方法の検討が必要であると考えられる。一方ゲル状生成物はほぼSi-Al-O-H₂Oのみの化学組成となっており、また非晶質なので反応性が高いものと思われる。この2点より珪酸塩鉱物合成のための出発物質として適しているものと考えられる。

3) 脱Siスラグ

このスラグからの粒子状処理物は、回収率もそれほど高くなく、また perovskite 及び andradite を中心とする結晶質のものなので、今回の実験の範囲では珪酸塩鉱物合成のための出発物質としては不適であると考えられる。またゲル状生成物は、徐冷高炉スラグの場合と比較すると回収率が低いので、ゲル状生成物を出発物質として用いるとすると徐冷高炉スラグからの処理物のほうが適しているものと考えられる。

4) 転炉スラグ

このスラグは元々 Ca や遷移金属の含有率が高く、Si の含有率が低いので珪酸塩鉱物合成のための出発物質とするにはもともと向いておらず、また酸処理した後も、元々含まれていた結晶質の部分が残存し、化学組成的にも Fe 等が残ってしまうのでこれはむしろ他の使用方法を考えるべきではないかと考えられる。

以上の結果より、今回の珪酸塩鉱物合成のための出発物質を得るという目的には徐冷高炉スラグから得られるゲル状生成物が適しているものと考えられる。ゲル状生成物の回収率等を考慮し、条件としては $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の塩酸 100ml に対して徐冷高炉スラグ 5g 加え 50°C 、1 時間攪拌して酸処理したものから得られるゲル状生成物を以下の合成実験の出発物質として用いることとした。

Table3.1 Chemical compositions of water quenched blast furnace slag and products after acid treated.

Chemical composition	Slag	0.1mol·dm ⁻³		
		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
SiO ₂	34.99	44.15	45.86	77.43
Na ₂ O	0.32	0.15	0.20	0.19
MgO	7.12	4.96	3.32	0.05
Al ₂ O ₃	13.05	24.41	23.20	0.02
P ₂ O ₅	0.05	0.11	0.07	0.05
S	0.93	0.34	0.48	4.57
K ₂ O	0.43	0.96	0.23	0.01
CaO	41.93	16.99	24.89	8.02
TiO ₂	0.65	1.22	1.17	0.15
Cr ₂ O ₃	0.09	0.03	0.04	0.13
MnO	0.31	0.17	0.14	0.05
FeO	0.12	6.39	0.06	9.32

Table3.2 Chemical compositions of blast furnace slag and products after acid treated.

Chemical composition	Slag	0.1mol·dm ⁻³								H ₂ SO ₄ 6mol·dm ⁻³
		HCl				HNO ₃				
		0.1mol·dm ⁻³	1mol·dm ⁻³	2mol·dm ⁻³	6mol·dm ⁻³	0.1mol·dm ⁻³	1mol·dm ⁻³	2mol·dm ⁻³	6mol·dm ⁻³	
SiO ₂	34.38	33.97	29.37	28.86	32.45	34.37	38.95	38.82	52.22	40.82
Na ₂ O	0.19	0.31	1.51	0.22	0.22	0.36	0.39	0.22	0.08	0.36
MgO	7.15	5.85	2.98	1.33	0.40	6.91	5.59	5.07	0.73	1.89
Al ₂ O ₃	15.00	20.29	32.16	4.53	2.23	14.10	18.21	18.18	3.31	5.03
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.09	0.23	0.21	0.05	0.02	0.07	0.34	0.00
S	0.17	0.05	0.06	0.03	0.08	0.04	0.04	0.05	0.05	11.61
K ₂ O	0.18	0.11	0.07	0.08	0.06	0.16	0.08	0.07	0.04	0.18
CaO	42.35	38.81	26.74	31.61	16.17	38.37	36.06	34.64	21.44	33.36
TiO ₂	0.27	0.27	6.74	32.78	15.20	5.19	0.37	2.52	21.47	0.47
Cr ₂ O ₃	0.06	0.04	0.04	0.09		0.13	0.06	0.09	0.09	0.07
MnO	0.13	0.09	0.09	0.08	3.56	0.14	0.08	0.08	0.09	0.15
FeO	0.10	0.15	0.12	0.15	29.40	0.15	0.10	0.13	0.13	0.26

Table 3.4 Chemical compositions of converter slag and after acid products treated.

Chemical composition	Slag	HCl							
		HCl			HNO ₃				H ₂ SO ₄ 6mol·dm ⁻³
		0.1mol·dm ⁻³	1mol·dm ⁻³	2mol·dm ⁻³	0.1mol·dm ⁻³	1mol·dm ⁻³	2mol·dm ⁻³	6mol·dm ⁻³	
SiO ₂	9.61	11.47	29.24	37.84	17.57	1.67	11.94	10.50	0.66
Na	0.11	2.32	0.16	0.20	0.57	0.12	0.24	0.11	0.25
MgO	7.47	2.32	7.10	4.29	5.37	6.50	4.22	11.84	0.36
Al ₂ O ₃	3.31	5.95	0.55	1.32	3.82	7.69	3.31	0.25	1.80
P ₂ O ₅	0.80	9.97	0.05	0.05	7.89	0.10	0.02	0.02	14.27
S	0.18	0.08	0.04	0.01	0.25	0.02	0.04	0.06	4.14
K ₂ O	0.07	0.01	0.06	0.52	0.20	0.01	0.02	0.04	0.04
CaO	56.80	32.59	7.21	1.93	28.34	22.39	23.71	6.20	61.29
TiO ₂	0.97	1.80	0.12	0.10	0.50	0.42	0.28	6.14	0.94
Cr ₂ O ₃	0.32	0.26	0.44	0.29	0.40	1.71	0.24	4.02	0.41
MnO	5.84	2.70	7.66	2.21	8.20	7.94	6.87	3.91	1.82
FeO	14.51	32.52	47.36	51.23	26.90	51.43	49.09	56.90	7.82

Table 3.3 Chemical compositions of desilified converter slag and products after acid treated.

Chemical composition	Slag	HCl							
		HCl			HNO ₃				H ₂ SO ₄ 6mol·dm ⁻³
		0.1mol·dm ⁻³	1mol·dm ⁻³	2mol·dm ⁻³	0.1mol·dm ⁻³	1mol·dm ⁻³	2mol·dm ⁻³	6mol·dm ⁻³	
SiO ₂	33.62	32.09	23.14	10.67	34.44	15.07	34.43	24.15	35.53
Na ₂ O	1.73	0.35	0.42	0.18	1.00	0.36	0.34	0.36	0.13
MgO	2.22	2.24	0.78	3.22	2.54	0.28	0.69	2.79	0.25
Al ₂ O ₃	3.87	8.41	2.89	17.70	6.05	1.34	9.02	14.80	0.83
P ₂ O ₅	0.99	5.16	0.87	0.37	1.56	0.64	0.61	0.39	0.16
S	0.14	0.16	0.10	0.07	0.08	0.08	0.10	0.05	6.42
K ₂ O	0.23	0.16	0.02	0.05	0.17	0.04	0.05	0.04	0.01
CaO	39.85	23.72	31.89	18.89	34.53	25.66	21.12	14.62	27.86
TiO ₂	2.69	8.96	32.13	23.11	6.87	28.11	15.58	15.45	20.57
Cr ₂ O ₃	0.23	0.29	1.37	2.54	0.31	0.97	0.80	4.00	0.63
MnO	6.48	5.29	2.56	4.13	6.00	1.92	5.92	1.91	1.08
FeO	14.51	13.00	3.78	19.05	5.78	25.54	11.34	21.45	7.82

Table 3.5 Chemical compositions of blast furnace slags after $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl treated.

Element	4g	5g(gel)	5g	6g(gel)	6g	7g(gel)	7g
Si	38.34	36.08	29.62	34.31	27.69	33.90	23.21
Na	0.05	0.18	0.11	0.13	0.07	0.04	0.06
Mg	0.29	0.14	0.70	0.12	1.43	0.15	1.27
Al	5.54	10.26	8.99	11.97	9.79	12.53	9.24
P	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01
S	0.17	0.05	0.18	0.10	0.08	0.08	0.07
K	0.02	0.05	0.08	0.09	0.11	0.13	0.13
Ca	2.80	0.80	7.63	1.24	10.98	1.52	17.62
Ti	0.55	0.29	3.59	0.44	1.68	0.26	3.06
Cr	0.04	0.05	0.03	0.02	0.03	0.02	0.09
Mn	0.04	0.04	0.05	0.09	0.05	0.06	0.03
Fe	0.03	0.03	0.11	0.02	0.12	0.05	0.09
Cl	1.38	0.84	0.82	0.54	0.90	0.40	0.30
O	50.75	51.18	48.06	50.91	47.07	50.86	44.82

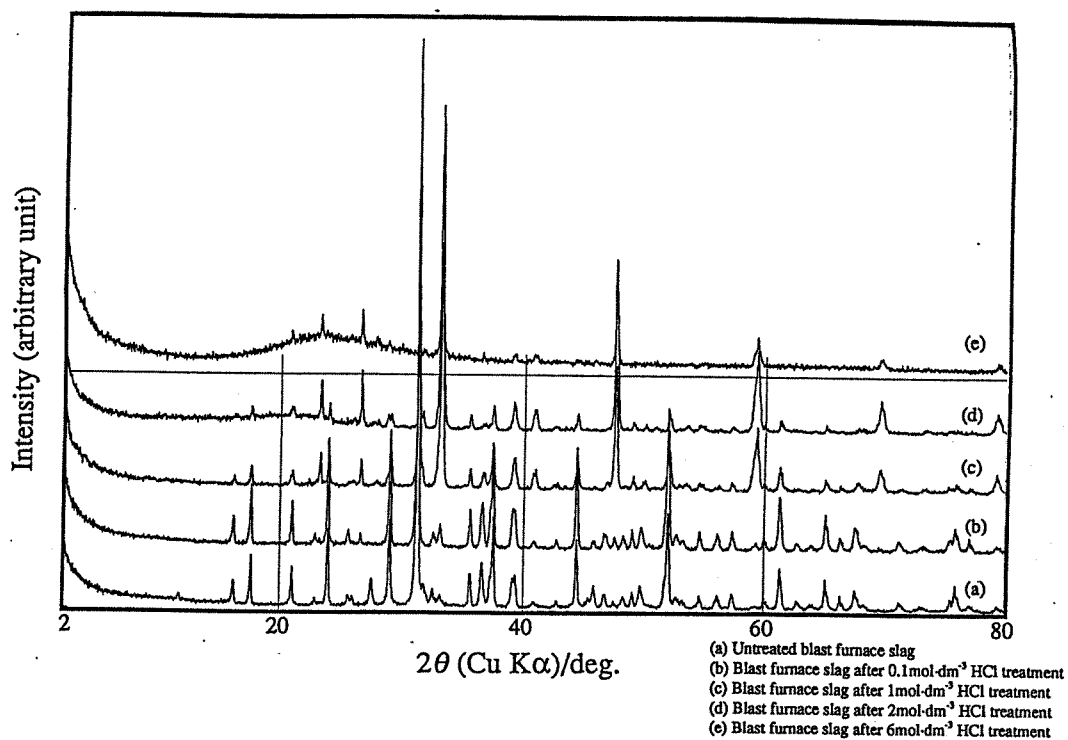


Fig.3.1 XRD patterns of blast furnace slags after the treatment with aqueous HCl of various concentrations.

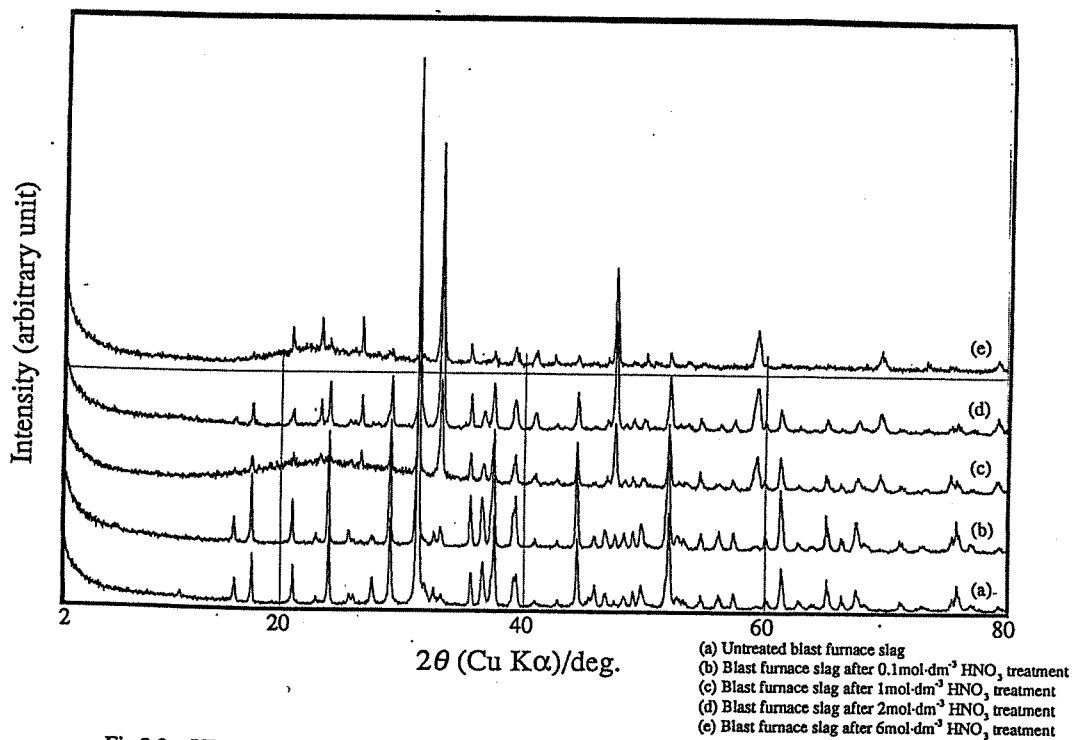


Fig.3.2 XRD patterns of blast furnace slags after the treatment with aqueous HNO₃ of various concentrations.

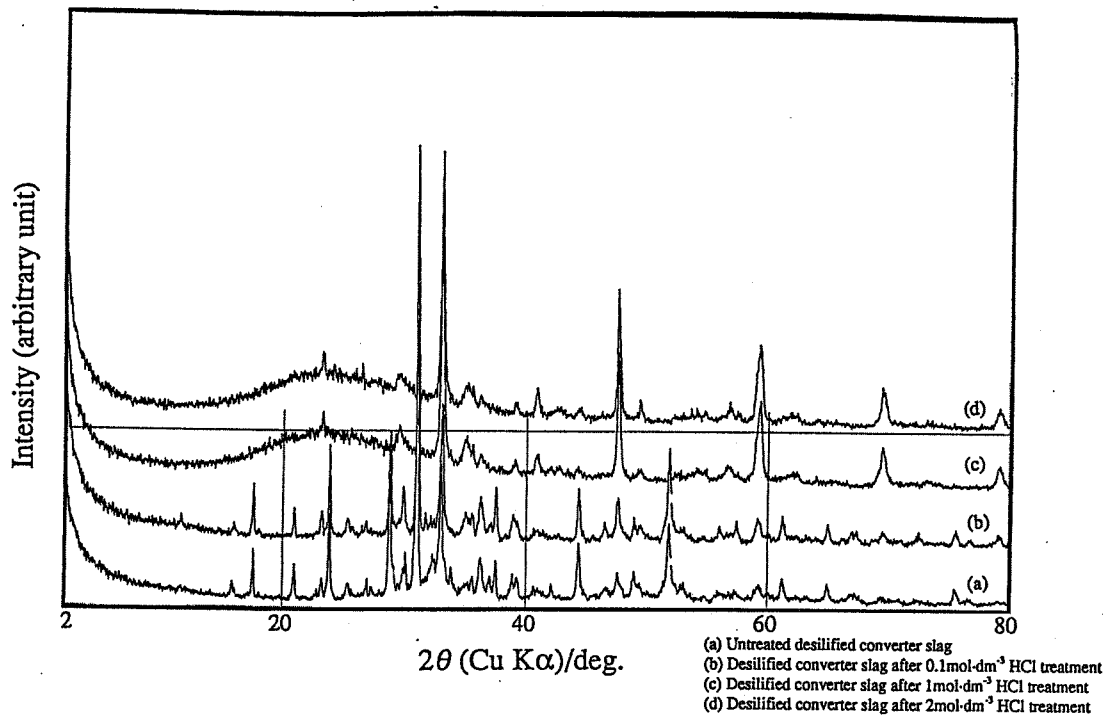


Fig.3.3 XRD patterns of desulfurized converter slags after the treatment with aqueous HCl of various concentrations.

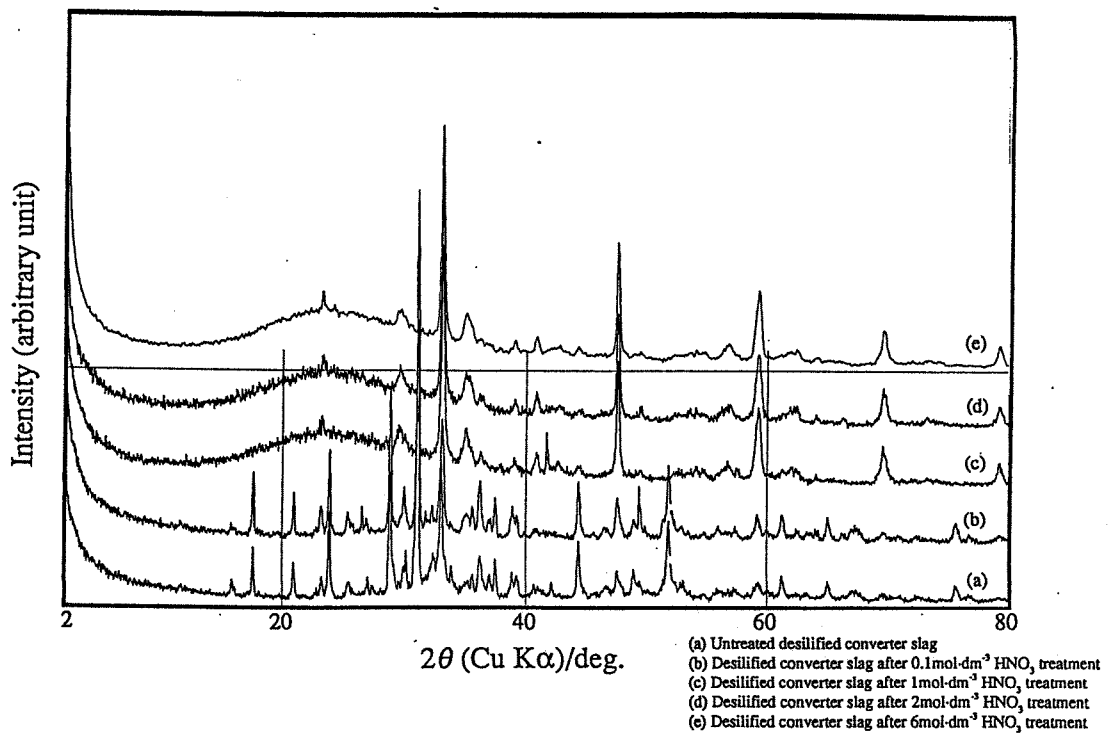


Fig.3.4 XRD patterns of desulfurized converter slags after the treatment with aqueous HNO₃ of various concentrations.

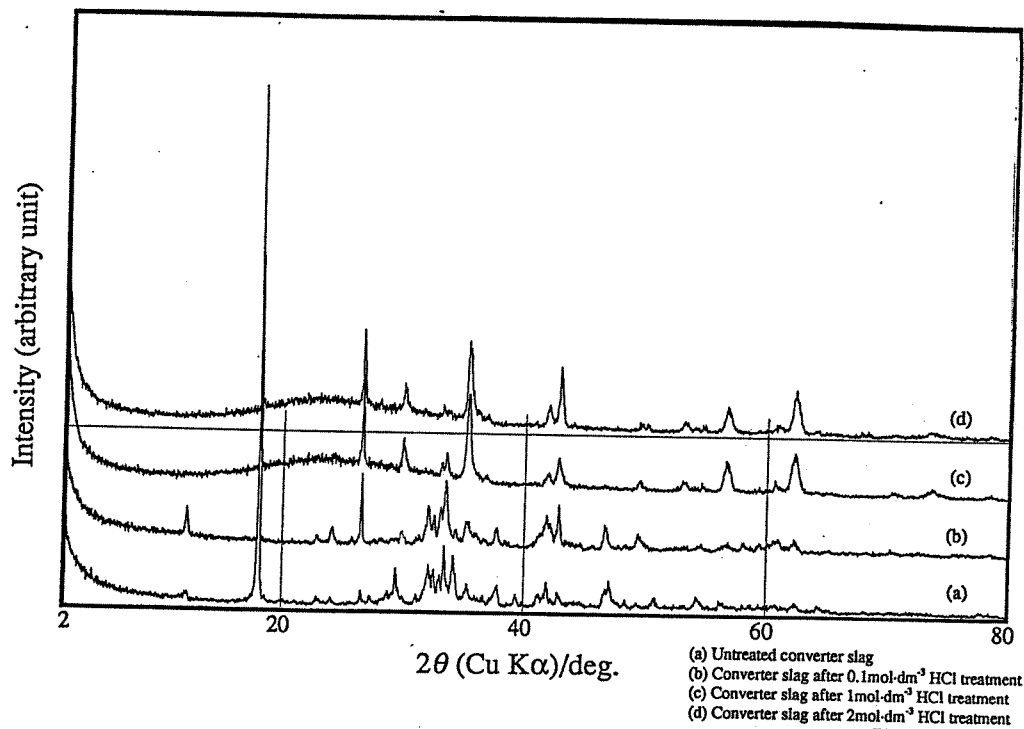


Fig.3.5 XRD patterns of converter slags after the treatment with aqueous HCl of various concentrations.

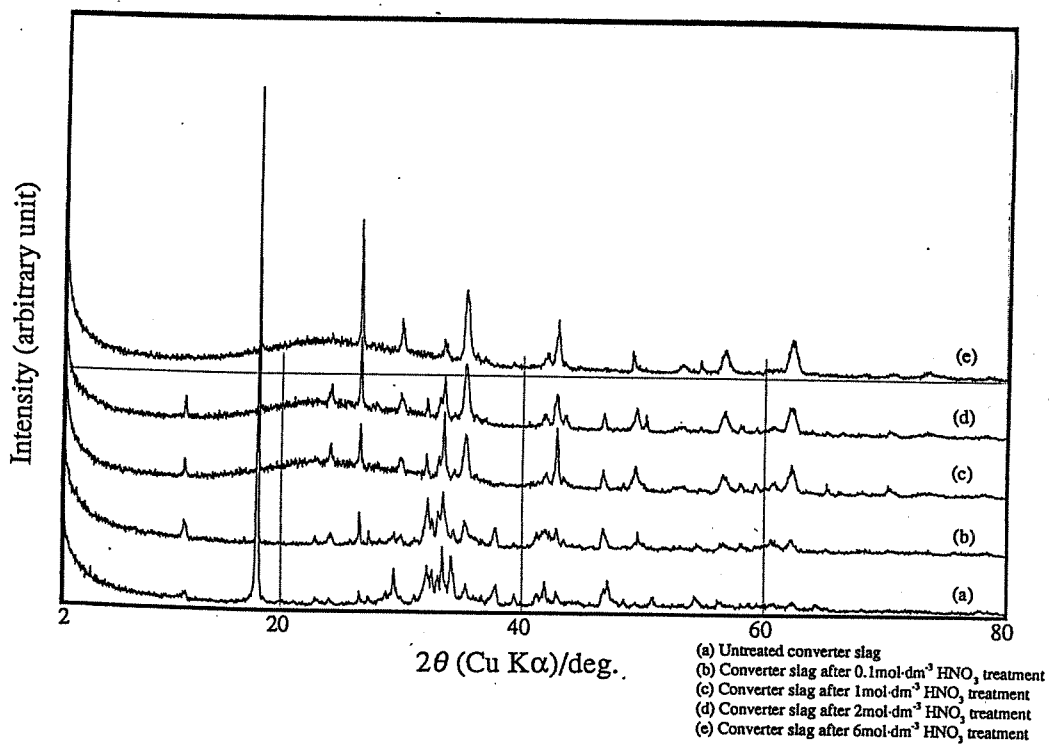


Fig.3.6 XRD patterns of converter slags after the treatment with aqueous HNO₃ of various concentrations.

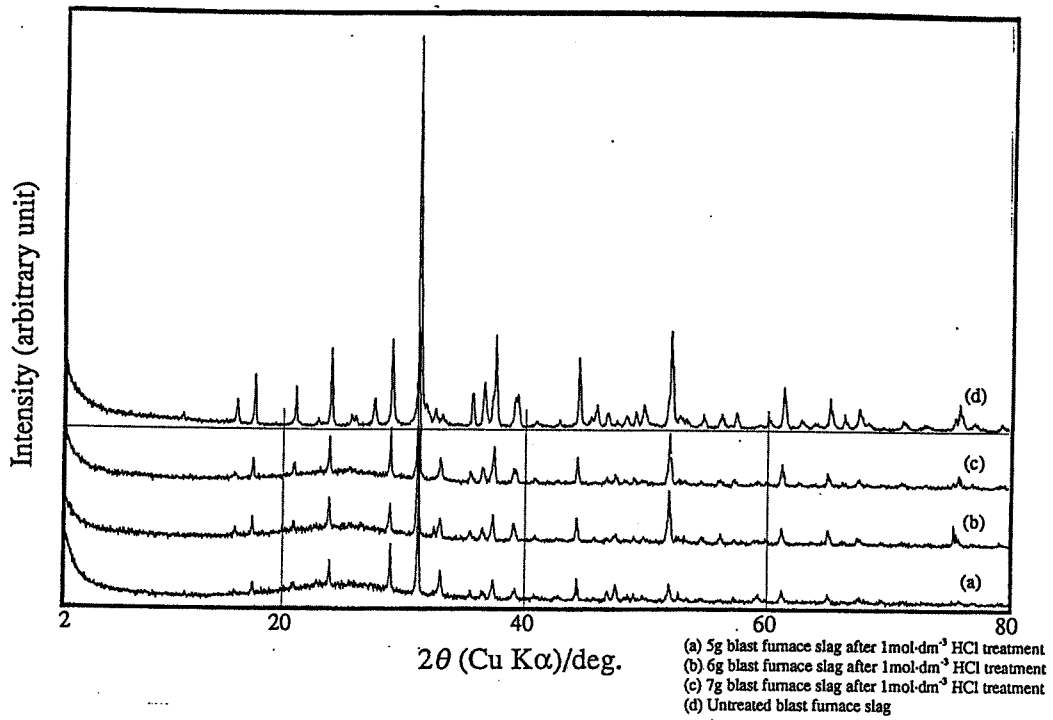


Fig.3.7 XRD patterns of lower residues from blast furnace slags pretreated by 1.0mol·dm⁻³ HCl.

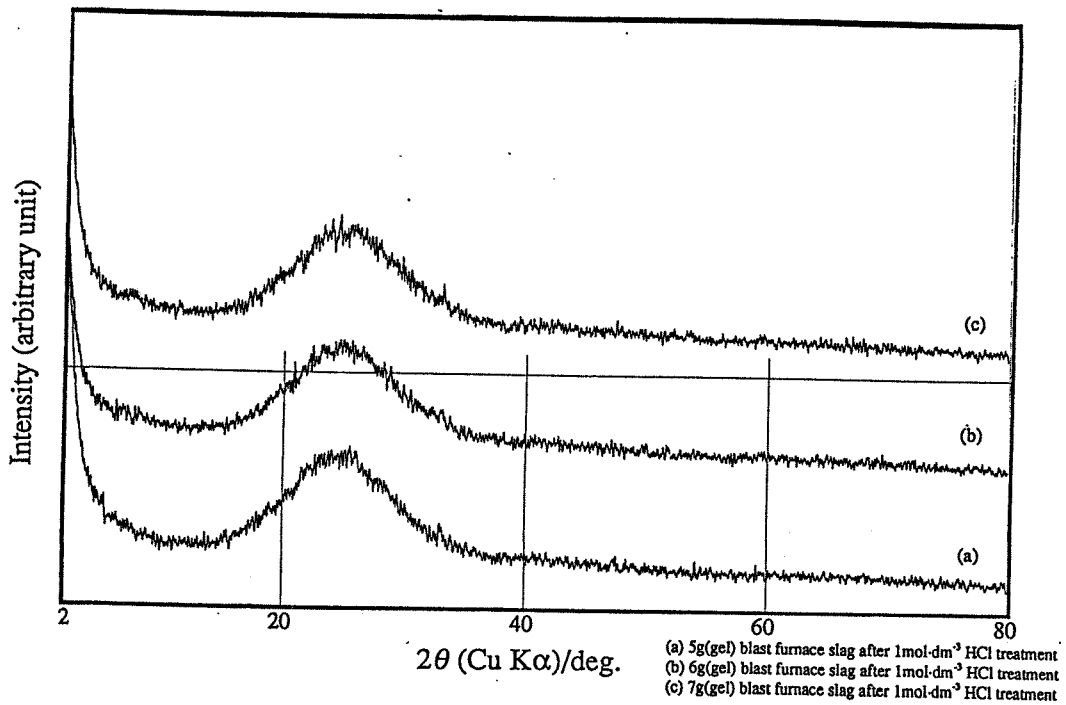


Fig.3.8 XRD patterns of upper residues from blast furnace slags pretreated by 1.0mol·dm⁻³ HCl.

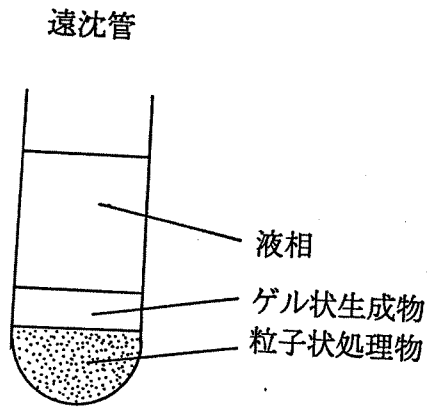


Fig.3.9 溶解挙動の模式図

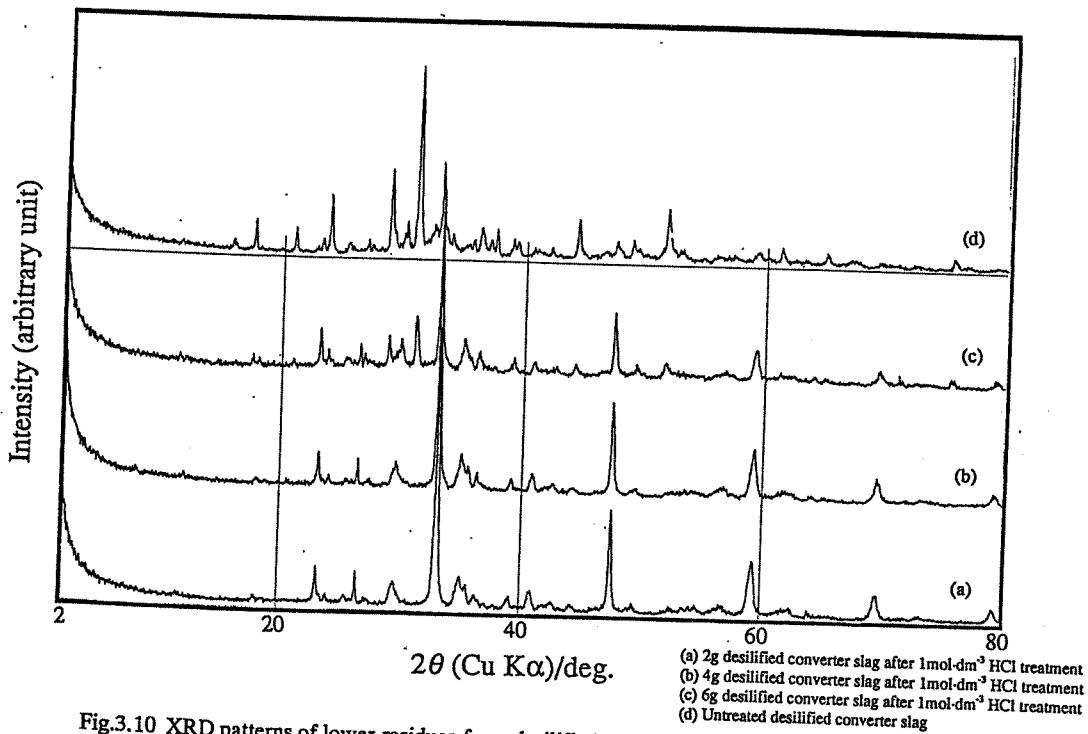


Fig.3.10 XRD patterns of lower residues from desulfurized converter slags pretreated by $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl.

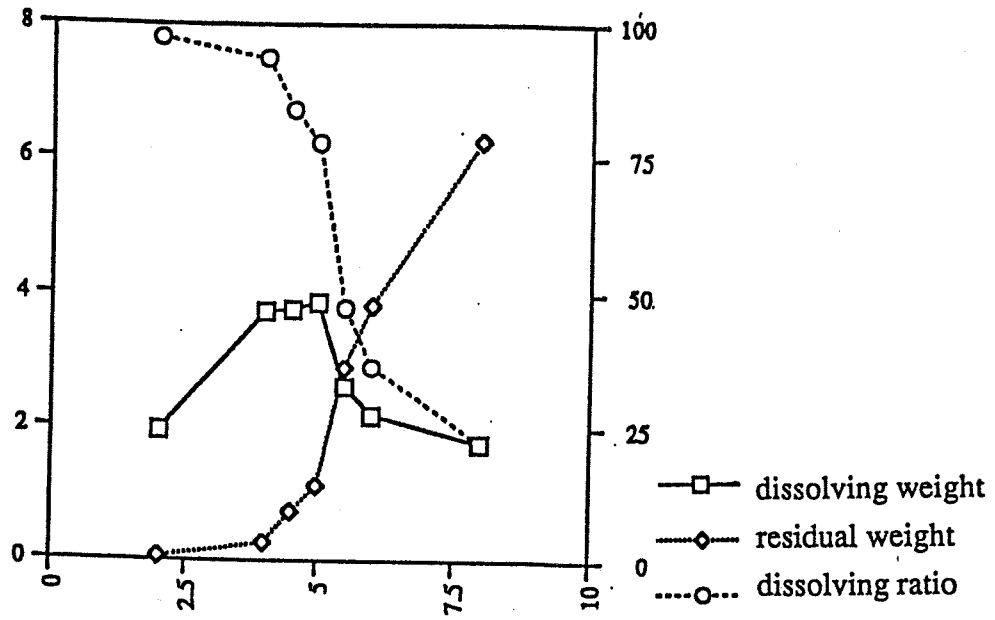


Fig.3.11 Dissolution behavior of blast furnace slags under $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl treatment.

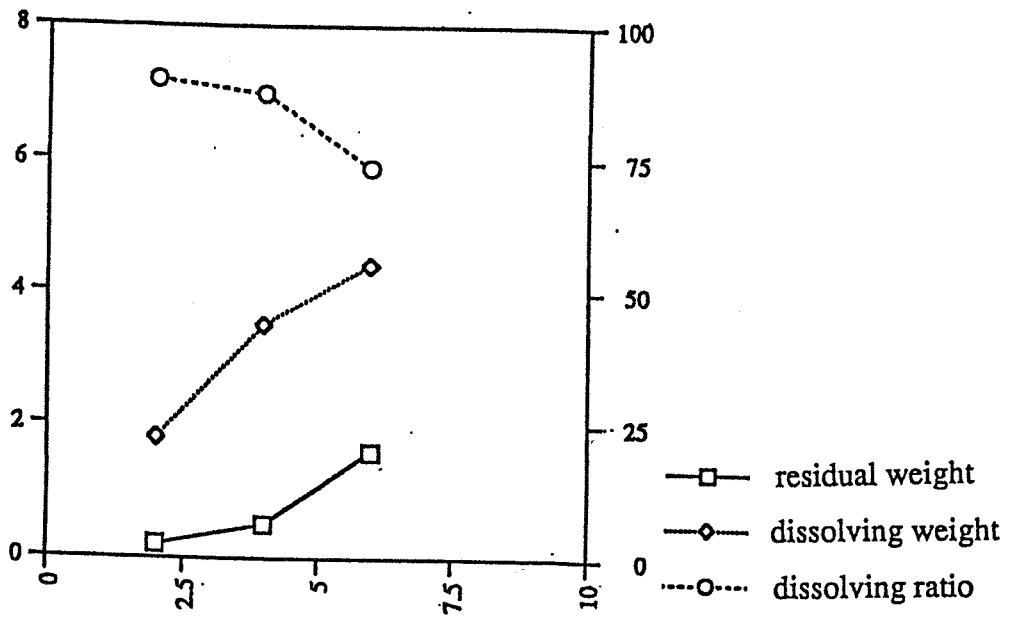


Fig.3.12 Dissolution behavior of desilified converter slags under $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl treatment.

4. Na型フッ化金雲母の合成

4.1 出発物質

出発物質としては3章で採用した $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の塩酸100mlに対して徐冷高炉スラグ5gを加え、 50°C 、1時間攪拌して酸処理したものから得られるゲル状生成物を用いた。この物質の化学組成をTable4.1に示す。なおこの試料はX線の非晶質であり、 1000°C までの加熱で25%の重量減少が確認された。この試料のことをこれ以降、"徐冷酸処理スラグ"と呼ぶことにする。またNa、Mg、Al、F源としては関東化学(株)製のNaF、 MgF_2 、 Al_2O_3 、MgOを用いた。また比較試料としてはコープケミカル(株)製膨潤性フッ素雲母(MEシリーズ)を用いた。この試料の化学組成式は $\text{Na}_{0.34}\text{Mg}_{2.68}(\text{Si}_{3.94}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_{10}\text{F}_2$ である。

4.2 合成方法

Na型フッ化金雲母を合成する方法は、徐冷酸処理スラグにNaF、 MgF_2 、 Al_2O_3 、MgO(600°C で仮焼きしたもの)をNa型フッ化金雲母の組成と同様になるようにしてめのう乳鉢で各試料を混合し、仮焼(合成を行う温度と同じ温度)を行い、その組成をEDS分析する。この後さらに成分調整をおこなって、これをペレット化した後、管状炉の中で燃焼ボードを用いて $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ に加熱保持して焼成した。なお予備実験においてFはかなり揮発することが判明したので、Mgは全て MgF_2 で供給し、Fを過剰に加えることにした。ここで得られた合成物はめのう乳鉢で適当な粒度まで粉碎したのち、各実験に供した。また今回の合成条件をTable4.2に示す。

4.3 結果及び考察

4.3.1 X線回折測定

Fig.4.1にNaを理想組成に合わせた量を加え合成を行った系のX線回折結果を示す。この系からはいずれもNa型フッ化金雲母の回折ピークが確認された。この最強線の回折ピーク強度は 1200°C 合成物、 1250°C 合成物がほぼ同程度であり、 1300°C 合成物はやや弱いものであった。これらを市販品のNa型フッ化金雲母の回折ピークと比較すると、合成物のそれは約半分位の強度であり、今回の合成物は市販品と比較すると結晶性が悪いものと考えられる。また 1200°C 合成物には MgF_2 の残留が確認される。Fig.4.2のNaを理想組成の1.5倍の量を加え合成をおこなった系のX線回折結果からもほぼ同様の挙動を示した。

Fig.4.3にNaを理想組成の2倍の量を加え合成を行った系のX線回折結果を

示す。この系からもいずれもNa型フッ化金雲母の回折ピークが確認された。また1250°C、1300°C合成物からNaF、MgF₂の残留が原因と考えられる回折ピーク及びEdenite{(Ca,Na)₃Mg₅(Si,Al)₈O₂₂(OH)₂}等の角閃石固溶体の回折ピークが確認された。また、全ての合成物に対し水で飽和させた状態と乾燥させた状態で測定を行ったところ、市販品のNa型フッ化金雲母は膨潤性を示したが、今回の合成物は非膨潤性であることが確認された。

4.3.2 化学組成分析

化学組成についてはO及びFを理想組成どおりに含んでいるものとして計算した組成式をTable4.3に示す。これによると、今回の合成物はいずれもAlの含有量が理想組成と比較すると過剰に含まれており、Mgの含有量が理想組成の半分以下であることが確認された。この原因としては開放系で合成を行ったためMgが何らかの要因によりロスが生じたことと、Alをほとんど出発物質の徐冷酸処理スラグで供給したことによるものと考えられる。

4.3.3 熱分析

Fig.4.4、Fig.4.5に今回の合成物のうちNa型フッ化金雲母が主成分として生成した合成物及び市販品のNa型フッ化金雲母のTG-DTA曲線を示す。これによると、市販品のNa型フッ化金雲母には100°C以下に脱水による吸熱ピークが確認されるが、これは付着水であると考えられ、この雲母が膨潤性であることを示している。いずれの合成物のDTA曲線にはほとんどピークは確認されず、1000°Cまでフッ化金雲母の構造を維持しているものと考えられる。また合成物の一部には約800°C以上からDTA曲線が上昇しているものがあるが、これは焼結による見かけ上の比熱の増大によるものと考えられる。またTGについては各合成物とも1000°Cまでに約3%程度の重量減少が見られる。これは市販品のNa型フッ化金雲母の付着水を除いた重量減少とほぼ同じであり、この点からは今回の合成物はNa型フッ化金雲母としての性質を持っているものと考えられる。

4.3.4 赤外吸収スペクトル分析

Fig.4.6～Fig.4.8に今回の合成物の赤外吸収スペクトルパターンを示す。一般に雲母粘土鉱物の800～500cm⁻¹付近の吸収帯はSi-O-Xの振動に起因する吸収であるが、市販品のNa型フッ化金雲母には700cm⁻¹付近に1つだけ吸収帯が確認されるのに対し、いずれの合成物にも800cm⁻¹付近に吸収帯が出現し、

700cm⁻¹付近の吸収帯がブロードになっている。これは市販品のNa型フッ化金雲母はAlをほとんど含まないものなので、Si-O-Siのみであるのに対して、合成物にはAlが含まれているのでSi-O-Siの結合が原因の吸収帯及びSi-O-Alの結合が原因の吸収ピークの2種が存在するためではないかと考えられるが詳しいことははっきりしない。またその他の吸収パターンについて合成物は市販品のNa型フッ化金雲母とほぼ同様のプロファイルを示している。

4.3.5 比表面積測定

Table 4.4に今回の合成物のうちNa型フッ化金雲母が主成分として生成した合成物及び市販品のNa型フッ化金雲母の比表面積を示す。これによると今回の合成物の比表面積は市販品のNa型フッ化金雲母と比較するとほぼ同様の比表面積を示した。この点からは、今回合成したフッ化金雲母は市販品のNa型フッ化金雲母と比較するとほぼ同様の性質を有していると考えられる。

4.3.6 形態観察

今回合成したNa型フッ化金雲母の形態は、肉眼視上ではバルク状を示していたが、これを粉砕したところ、大きさが1mm程度の薄膜状結晶がいくつか確認された。色は薄い褐色、無色及び白色の部分があり、このことから生成物が混合相である可能性があると考えられる。

また走査型電子顕微鏡観察写真をPhoto.4.1に示す。これによると今回合成したNa型フッ化金雲母の結晶は500µm程度の大きさのものまで存在し、形状としては基本的に薄板状の結晶が積み重なっており、層状構造を有していることが確認された。

4.4 まとめ

徐冷酸処理スラグを出発物質としたNa型フッ化金雲母の合成は、出発物質の均一な混合及びペレット化をすることに加えF、Na等の揮発しやすい元素を過剰に加えることによりNa型フッ化金雲母を合成することに成功した。これから今回の徐冷酸処理スラグを出発物質として合成を行う際の条件について考えてみる。

まず、合成温度については、1250°Cでの合成が最も適当であると考えられる。その理由としては1200°Cでの合成では、MgF₂の残留が起こる可能性が高いためであり、1300°Cの合成ではX線の相対回折ピーク強度が1200°C、1250°Cでの合成物と比較すると弱くなり、結晶性が悪くなると考えられるか

らである。

次に、加えるNaの量については、理想組成の1.5倍付近の量を加えるのが最も適当であると考えられる。その理由としてはNaを理想組成どおりに加え合成を行うと、ある程度の量が合成中に揮発するので12配位の部分に他の陽イオンが入ってしまう。またNaを理想組成の2倍の量を加え合成を行うと、12配位の部分に入り切れず、また揮発することもできなかったNaがedenite等の角閃石固溶体の生成の原因になると考えられるためである。

また今回の合成物の化学組成はAlが過剰に含まれており、Mgがかなり少なかった。この原因としてはAlの大部分を徐冷酸処理スラグから供給したことによる反応性の高さ、それに対する MgF_2 の反応性の低さによるものの他に、今回の実験条件が関係していると考えられる。今回の実験では管状炉の中で燃焼ポートを用いて合成を行ったが、これは完全な開放系であり、内部の気流等の条件もかなり大きな影響を与えるものと考えられる。このことより、今回用いた管状炉を用いるのであれば試料の混合比を変化させたほうがよいが、より閉鎖系に近い条件で合成実験ができる炉を用いることが合成物の化学組成を改善する上では効果のあることだと考えられる。

Table4.1 Chemical composition of upper residues from blast furnace slags pretreated by $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl.

Element	Mole ratio
Si	4.08
Na	0.04
Mg	0.03
Al	0.99
S	0.01
K	0.01
Ca	0.14
Ti	0.02
Fe	0.09
Cl	0.23
O	10

Table4.2 Condition of syntheses for Na-flourine phlogorite.

Sample name	Temp./Duration	Reactants(mg)	Remarks
120Na1.0	1200°C	NaF	
125Na1.0	1250°C	MgF ₂	
130Na1.0	1300°C	Al ₂ O ₃	
120Na1.5	1200°C	NaF	Na is 1.5 times by ideal
125Na1.5	1250°C	MgF ₂	chemical composition
130Na1.5	1300°C	Al ₂ O ₃	
120Na2.0	1200°C	NaF	Na is 2.0 times by ideal
125Na2.0	1250°C	MgF ₂	chemical composition
130Na2.0	1300°C	Al ₂ O ₃	

Table4.3 Chemical formulae of a commercial and synthetic micas.

Sample name	Chemical formula
1200°C 10min NaF*1	$(\text{Na}_{0.62}, \text{K}_{0.18}, \text{Ca}_{0.07})(\text{Al}_{1.40}, \text{Mg}_{1.01}, \text{Fe}^{2+}_{0.02})(\text{Si}_{2.32}, \text{Al}_{1.68})\text{O}_{10}\text{F}_2$
1250°C 10min NaF*1	$(\text{Na}_{0.69}, \text{K}_{0.17}, \text{Ca}_{0.09})(\text{Al}_{0.91}, \text{Mg}_{1.24})(\text{Si}_{2.27}, \text{Al}_{1.73})\text{O}_{10}\text{F}_2$
1300°C 10min NaF*1	$(\text{Na}_{0.80}, \text{K}_{0.24}, \text{Ca}_{0.05})(\text{Al}_{0.91}, \text{Mg}_{1.24}, \text{Fe}^{2+}_{0.02})(\text{Si}_{2.18}, \text{Al}_{1.82})\text{O}_{10}\text{F}_2$
1200°C 10min NaF*1.5	$(\text{Na}_{1.02}, \text{K}_{0.15}, \text{Ca}_{0.06})(\text{Al}_{0.46}, \text{Mg}_{1.40}, \text{Fe}^{2+}_{0.01})(\text{Si}_{2.07}, \text{Al}_{1.93})\text{O}_{10}\text{F}_2$
1250°C 10min NaF*1.5	$(\text{Na}_{1.02}, \text{K}_{0.14}, \text{Ca}_{0.07})(\text{Al}_{0.83}, \text{Mg}_{1.18})(\text{Si}_{2.18}, \text{Al}_{1.82})\text{O}_{10}\text{F}_2$
1300°C 10min NaF*1.5	$(\text{Na}_{0.99}, \text{K}_{0.15}, \text{Ca}_{0.07})(\text{Al}_{0.84}, \text{Mg}_{1.14}, \text{Fe}^{2+}_{0.03})(\text{Si}_{2.22}, \text{Al}_{1.78})\text{O}_{10}\text{F}_2$
1200°C 10min NaF*2	$(\text{Na}_{0.94}, \text{K}_{0.04}, \text{Ca}_{0.20})(\text{Al}_{1.1}, \text{Mg}_{1.03}, \text{Fe}^{2+}_{0.02})(\text{Si}_{2.3}, \text{Al}_{1.7})\text{O}_{10}\text{F}_2$
1250°C 10min NaF*2	$(\text{Na}_{0.60}, \text{K}_{0.11}, \text{Ca}_{0.10})(\text{Al}_{0.96}, \text{Mg}_{1.50}, \text{Fe}^{2+}_{0.04})(\text{Si}_{3.10}, \text{Al}_{0.90})\text{O}_{10}\text{F}_2$
1300°C 10min NaF*2	$(\text{Na}_{0.59}, \text{K}_{0.14}, \text{Ca}_{0.08})(\text{Al}_{1.62}, \text{Mg}_{0.90}, \text{Fe}^{2+}_{0.02})(\text{Si}_{2.35}, \text{Al}_{1.65})\text{O}_{10}\text{F}_2$
Commercial mica	$\text{Na}_{0.34}\text{Mg}_{2.68}(\text{Si}_{3.94}, \text{Al}_{0.03}, \text{Fe}_{0.01})\text{O}_{10}\text{F}_2$

Table4.4 BET surface areas of a commercial and synthetic micas.

Sample name	BET surface area[m ²]	tolerance [m ²]
1200 Na 1.0	32.90	0.00
1250 Na 1.0	23.34	2.52
1300 Na 1.0	17.36	0.67
1200 Na 1.5	21.63	6.83
1250 Na 1.5	20.84	0.60
1300 Na 1.5	25.68	5.72
1200 Na 2.0	22.05	5.03
comercial mica	26.82	1.58

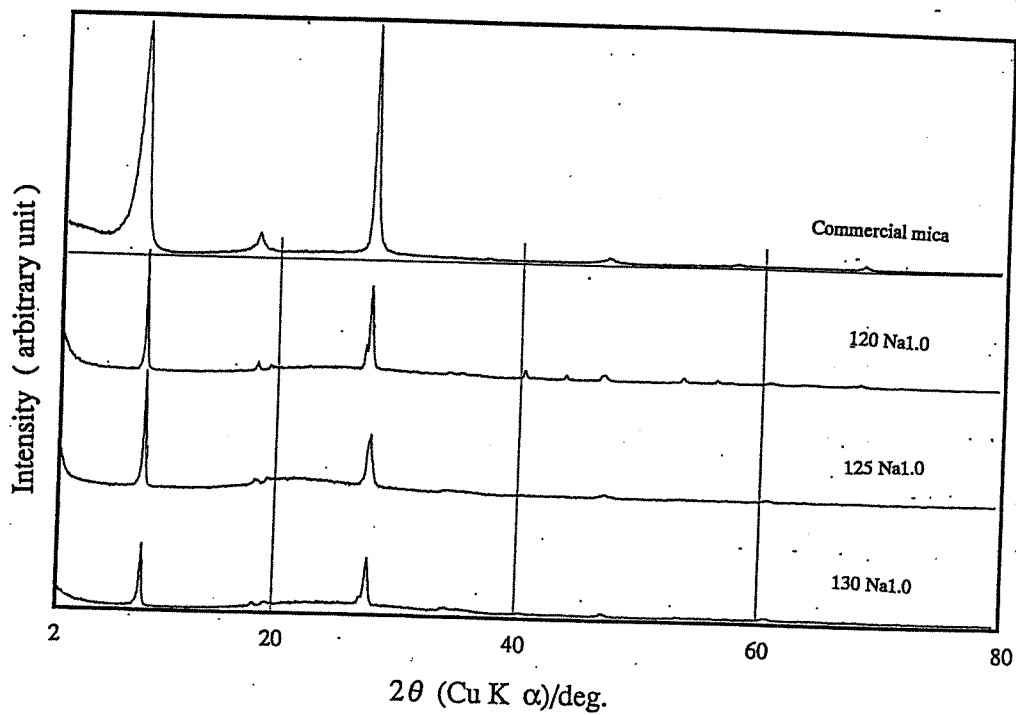


Fig.4.1 XRD patterns of a commercial and synthetic micas prepared at the ideal sodium concentration.

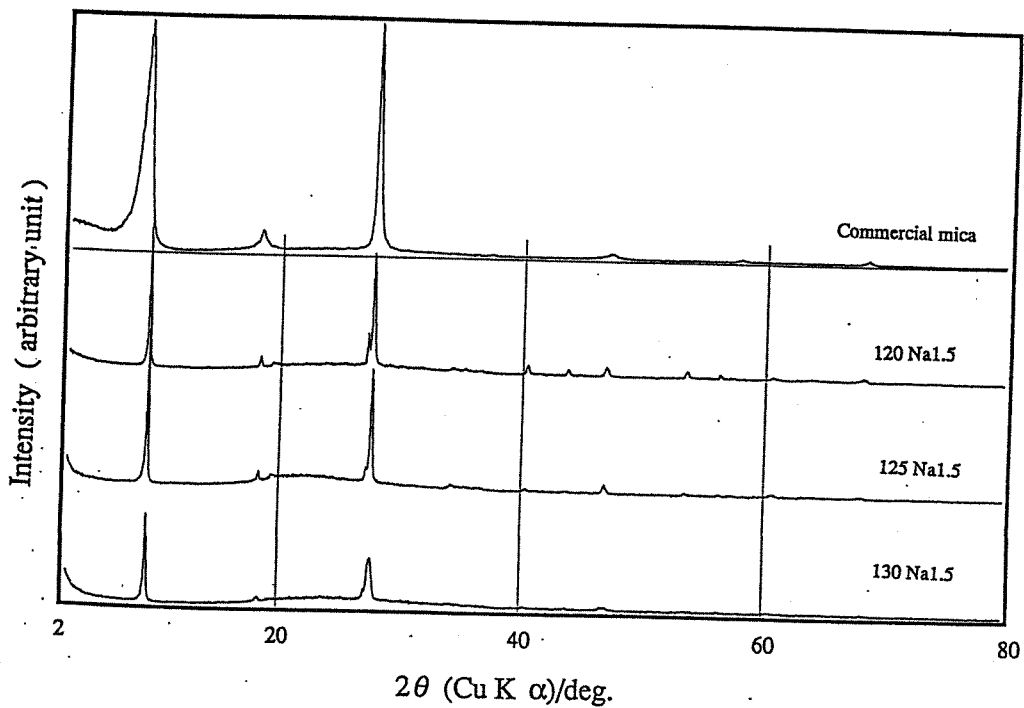


Fig.4.2 XRD patterns of a commercial and synthetic micas prepared at one half of the ideal sodium concentration.

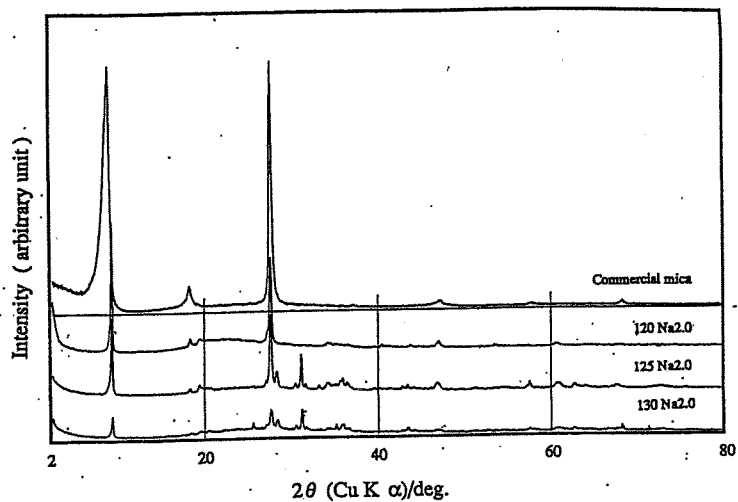


Fig.4.3 XRD patterns of a commercial and synthetic micas prepared at twice of the ideal sodium concentration.

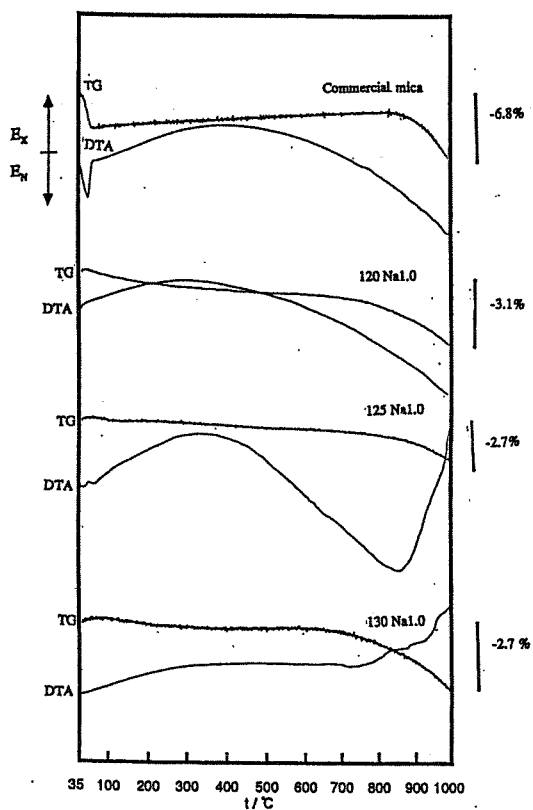


Fig.4.4 TG-DTA curves of a commercial and synthetic micas.

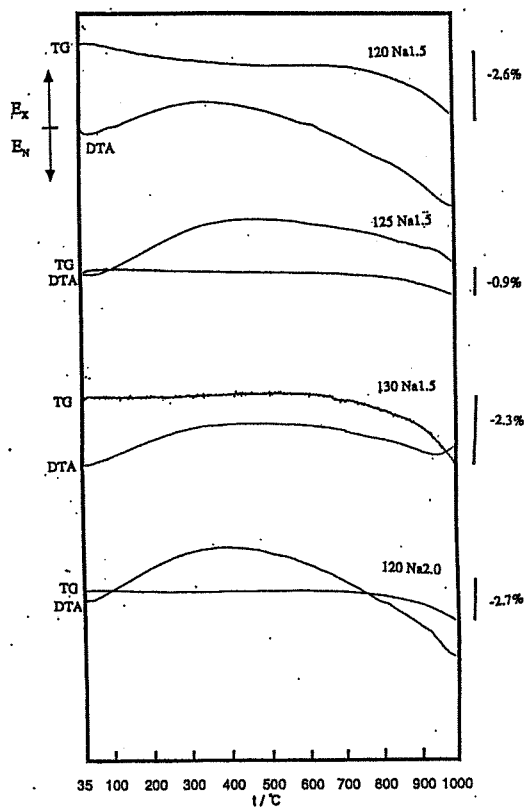


Fig.4.5 TG-DTA curves of a commercial and synthetic micas (continued).

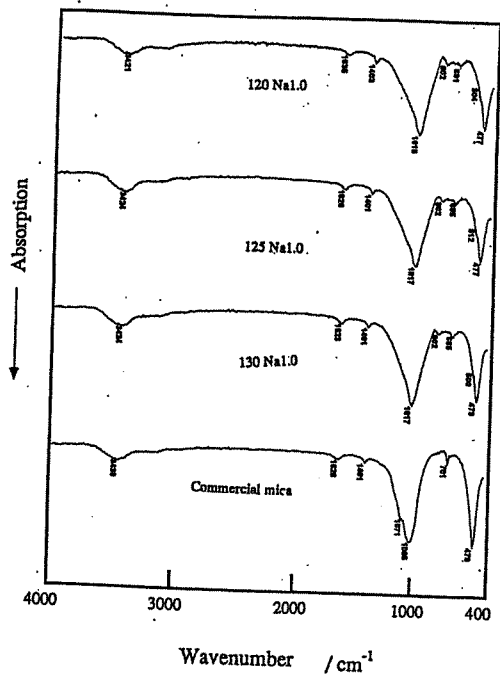


Fig.4.6 IR absorption spectra of a commercial and synthetic micas prepared at the ideal sodium concentration.

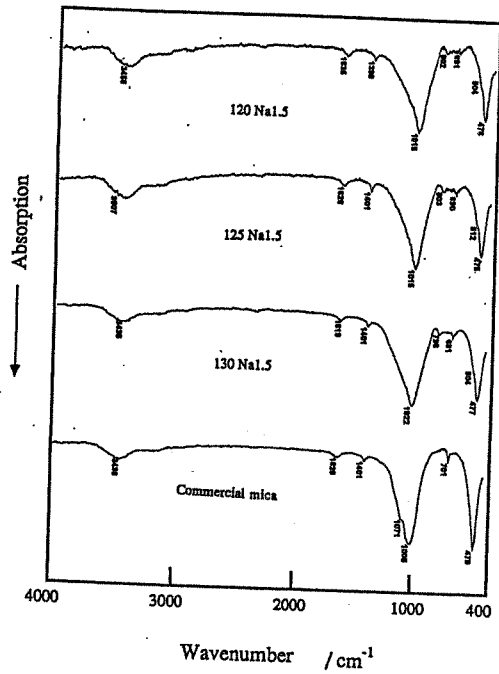


Fig.4.7 IR absorption spectra of a commercial and synthetic micas prepared at one half of the ideal sodium concentration.

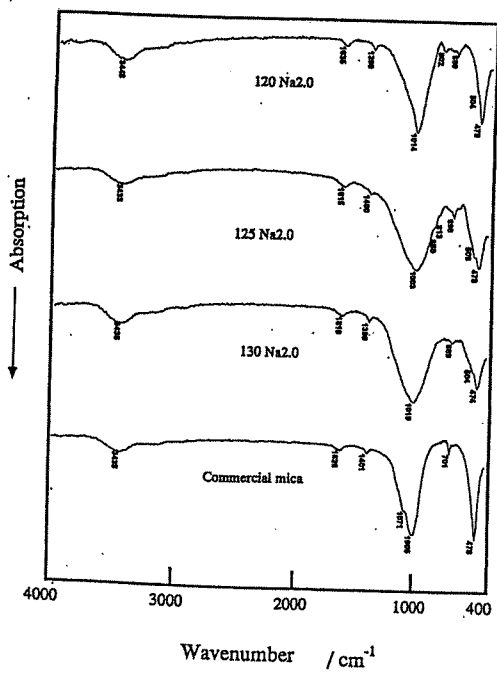


Fig.4.8 IR absorption spectra of a commercial and synthetic micas prepared at twice of the ideal sodium concentration.



Photo.4.1 SEM image of synthetic mica sample 125Na1.0.

5. X型ゼオライトの合成

5.1 出発物質

出発物質としては4章で用いた $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の塩酸100mlに対して徐冷高炉スラグ5g加え 50°C 、1時間攪拌して酸処理したものから得られるゲル状生成物と基本的には同一の調製法によるものであるが、洗浄方法を変更した。具体的にはゲル及び沈殿の二層を分離せずに傾斜法を用い蒸留水により洗浄していたのを遠心分離によりまずゲル層を取り出した後、これをさらに傾斜法を用い蒸留水により洗浄を行なった。これによりCa及びClの含有率を大幅に減少させることが出来た。この出発物質の化学組成をTable 5.1に示す。またこの試料はX線的に非晶質であり、 1000°C までの加熱で25%の重量減少が確認された。また、Al源としては和光純薬工業(株)の特級アルミン酸ナトリウム(NaAlO_2)試薬を用いた。

5.2 合成方法及び条件

ゼオライトXを合成する方法は、飯塚(1996)の条件を参考にして、徐冷酸処理スラグ300~460mg、アルミン酸ナトリウム0~200mg及び $0.67\sim 2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH水溶液12mlを容量15mlのテフロン製ボトルに入れ、よく攪拌した後、ボトルごと超音波洗浄器に入れて出発物質を超音波により反応溶液中に分散させたのち、Morey型ポンベのステンレスジャケットに封入する。その後振とう機を用いて18時間エージングを行なった後電気乾燥機中で 95°C 、12時間保持した。ここで得られた合成物は、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のミリポアフィルム(富士写真フィルム(株)製)を用いて吸引ろ過して固液分離したのち、塩素イオンが検出されなくなるまで蒸留水による洗浄を行なった。その後、電気乾燥機中で約 60°C で乾燥させた後、めのう乳鉢で適当な粒度まで粉碎し、各実験に供した。また今回の処理条件をTable 5.2に示す。

5.3 結果及び考察

5.3.1 生成物

Table 5.3に得られた合成物の化学組成、格子定数及び生成相を示す。

5.3.2 X線回折測定

Fig. 5.1に出発物質のSi/Al比を $0.93\sim 3.75$ に変化させて合成を行なった系のX線回折結果を示す。この系からはいずれもゼオライトXの回折ピークが確認された。この中でゼオライトXの単相が得られたのは出発物質のSi/Al比が

2.34の試料2のみであり、これより出発物質のSi/Al比が下につれてゼオライトA(理想組成式: $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$)及びゼオライトP(理想組成式: $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)の回折ピーク強度が強くなっていくのが確認された。また出発物質のSi/Al比が3.75の試料1にはわずかにゼオライトPの回折ピークが確認された。

Fig.5.2に出発物質のSi/Al比を3.75に固定してNaOH溶液の濃度を $0.67\sim 2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に変化させて合成を行なった系のX線回折結果を示す。この系では、今回の処理温度および合成時間の条件においては、NaOH溶液の濃度が $1.33\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下ではゼオライトは生成しないことが確認された。

Fig.5.3に出発物質のSi/Al比及びNaOH溶液の濃度を固定して、固相/液相の比率を変化させていった系のX線回折結果を示す。固相は単純化をはかるため徐冷酸処理スラグのみとした。この結果、この系からはいずれもゼオライトXの回折ピークが確認された。この中で試料1及び試料12からはわずかにゼオライトPの回折ピークが確認されたが試料9~11からは単相のゼオライトXを得られることが確認された。この結果よりゼオライトXの合成においてはNaOH溶液の濃度を調節することがNaOH/固相比を調節することより影響が大きいことが判明した。またこの系の選択した回折ピークの積分幅をFig.5.4に図示する。これによると試料10が一番結晶度が悪く、試料1及び試料12に行くにしたがって結晶度が良くなっている。これは回折ピークの相対強度比とはほぼ一致しているがこのようになる理由は不明である。X線回折測定の結果から述べるとFig.5.3の系のものはいずれもゼオライトXとして満足のいくものが得られたと考えられる。

5.3.3 熱分析

Fig.5.5に出発物質のSi/Al比を $0.93\sim 3.75$ に変化させて合成を行なった系のDTA曲線を示す。 135°C 付近の脱水によるなだらかな吸熱ピーク及び 820°C 、 920°C 付近の発熱ピークがゼオライトXの熱的挙動であると考えられる。出発物質のSi/Al比が低くなるにつれて 110°C 付近のゼオライトPと考えられる吸熱ピークプロファイルが徐々に鋭くなっている。また試料6には 175°C に小さい吸熱ピークが見られる。これはゼオライトX及びゼオライトAの混合相のときにしばしば出現するピークであるがその原因は不明である。ゼオライトAの 150°C 付近の吸熱ピークプロファイルはなだらかであり、またゼオライトXの吸熱ピークに近いのでその影響はわかりづらいが、全体としてX線回折パターンで示されている様に、出発物質のSi/Al比が低くなるとゼオラ

イトP及びゼオライトAが同時生成するという結果と一致している。また含水量については、ゼオライトPはゼオライトX及びゼオライトAと比較すると含水量が少ないのであるが、ゼオライトXがほぼ単相である場合には理想組成とほぼ同量の水が含まれており、ゼオライトPの相対回折ピーク強度が強くなるにつれて含水量が減少していくという結果を得ることができた。

Fig.5.6に出発物質のSi/Al比及びNaOH溶液の濃度を固定して、固相/液相の比率を変化させていった系を示す。いずれの試料もゼオライトXの熱的挙動を示していることが確認された。また含水量についてであるが、固相/液相比が上がるにつれてわずかに含水量が低下するものの、ゼオライトXの理想組成の範囲内にあるものと考えられる。よってこの系の生成物は熱的性質からはほぼ単相のゼオライトXであると考えられる。

5.4 まとめ

ゼオライトXの合成については、ほぼ満足のいく生成物が得られた。以下に徐冷酸処理スラグからゼオライトXを合成するための条件を述べることにする。

エージングを18時間、合成温度を95°C、合成時間を12時間という条件においては出発物質のSi/Al比を2~4位の範囲にしておく必要があると考えられる。これが低すぎるとゼオライトA及びゼオライトPが同時生成し、また高すぎるとおそらくゼオライトPが同時生成する。特にゼオライトPは同時生成しやすいので注意する必要がある。それに気をつければ固相は徐冷酸処理スラグのみでも高結晶度のゼオライトXを得ることができると考えられる。

次にNaOH溶液の濃度であるが $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 前後の必要があると考えられる。これより低い濃度にすると結晶化の速度が大幅に遅くなってしまふ。またこれより高い濃度にするとSiの溶解量が増えるので、収率が落ちてしまふと考えられる。

最後に固相/液相比についてであるが、これは収率を上げるためにも出来るだけ大きくする必要があると考えられる。どこまで固相/液相比を上げることが出来るかは今回の実験では調べ切れなかったので今後の課題である。

Table5.1 Chemical composition of upper residues from blast furnace slags pretreated by $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl using for zeolite synthesis.

Element	Mole ratio
Si	4.12
Mg	0.01
Al	1.10
S	0.01
Ca	0.03
Ti	0.02
O	10

Table5.2 Condition of syntheses for zeolite X.

Sample number	Reactant comp. (moles)				Reactants			Aging time (hrs)	Duration time (hrs)	Temperature (°C)	
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	Acid treated blast furnace slag(mg)	NaAlO ₂ (mg)	NaOH(aq) (mol·dm ⁻³)(ml)				
1	18	0.61	4.58	1000	300	0	2	12	18	12	95
2	18.37	0.98	4.58	1000	300	40	2	12	18	12	95
3	18.73	1.34	4.58	1000	300	80	2	12	18	12	95
4	19.10	1.71	4.58	1000	300	120	2	12	18	12	95
5	19.46	2.07	4.58	1000	300	160	2	12	18	12	95
6	19.83	2.44	4.58	1000	300	200	2	12	18	12	95
7	12	0.61	4.58	1000	300	0	2	12	18	12	95
8	6	0.61	4.58	1000	300	0	2	12	18	12	95
9	18	0.69	5.19	1000	340	0	2	12	18	12	95
10	18	0.77	5.80	1000	380	0	2	12	18	12	95
11	18	0.85	6.41	1000	420	0	2	12	18	12	95
12	18	0.94	7.02	1000	460	0	2	12	18	12	95

Table 5.3 Chemical compositions, lattice parameters and reaction products of syntheses for zeolite X.

Sample number	Chemical composition							Si/Al	Lattice parameter (Å)	Reaction products
	Na	Ca	Ti	Si	Al	O	H ₂ O			
1	1.99	0.03	0.02	2.84	2.17	10	6.24	1.31	24.98	X, _{((P))}
2	1.82	0.05	0.02	2.88	2.16	10	6.33	1.33	24.94	X
3	1.72	0.04	0.01	2.91	2.17	10	6.20	1.35	24.97	X, _{((P))} , _{((A))}
4	1.74	0.03	0.01	2.89	2.20	10	5.81	1.31	24.96	X, _(P) , _{((A))}
5	1.86	0.02	0.01	2.82	2.26	10	5.73	1.25	25.01	X, _(P) , _{((A))}
6	1.99	0.02	0.01	2.79	2.26	10	5.11	1.24	25.01	X, _P , _(A)
7	1.65	0.05	0.03	3.16	1.81	10		1.74		amorphous
8	1.46	0.05	0.02	3.41	1.61	10		2.12		amorphous
9	1.64	0.07	0.03	3.16	1.82	10	6.36	1.73	24.93	X
10	1.47	0.08	0.07	3.03	1.98	10	6.12	1.53	24.95	X
11	1.46	0.07	0.04	3.07	1.99	10	6.06	1.55	24.94	X
12	1.66	0.06	0.04	3.05	1.96	10	5.91	1.56	24.94	X, _{((P))}

() means a minor product. (()) means a trace product.

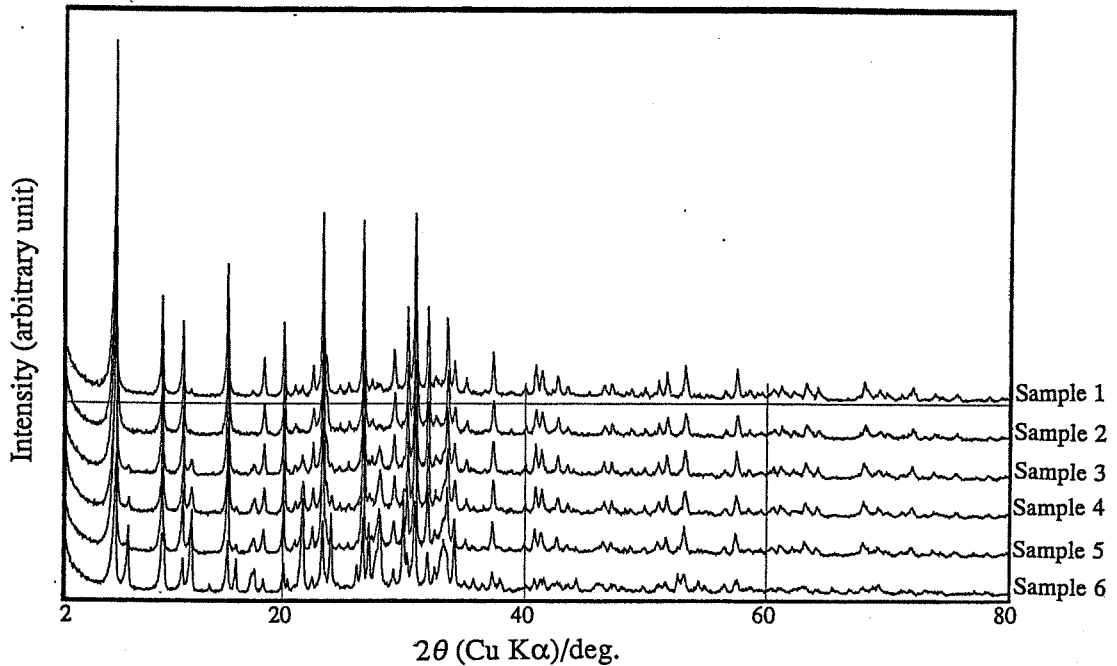


Fig.5.1 XRD patterns of reaction products under the condition with 2.0mol·dm⁻³NaOH at 95°C.

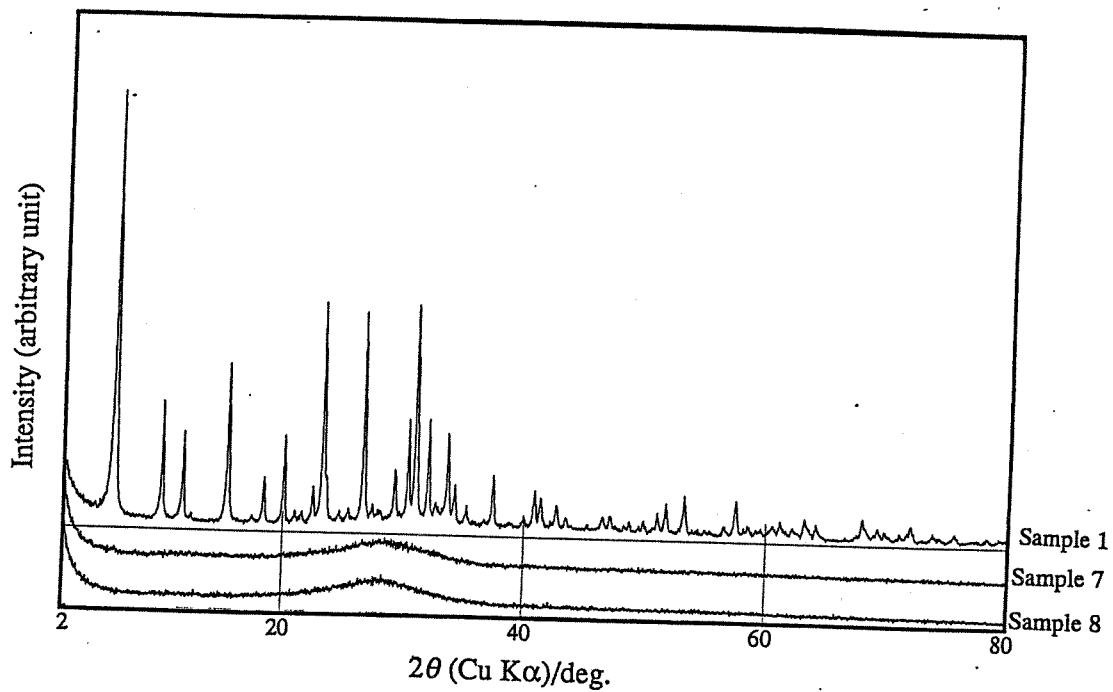


Fig.5.2 XRD patterns of reaction products under the condition of Si/Al=3.75 at 95°C.

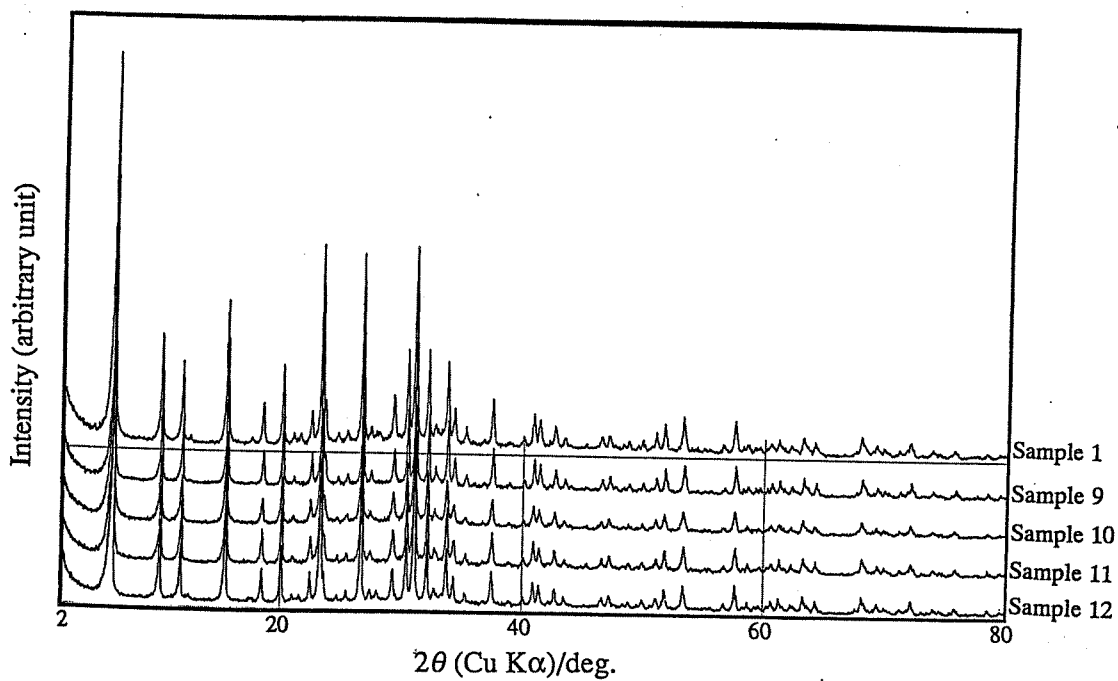


Fig.5.3 XRD patterns of reaction products under the condition of Si/Al=3.75 with $2.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ at 95°C.

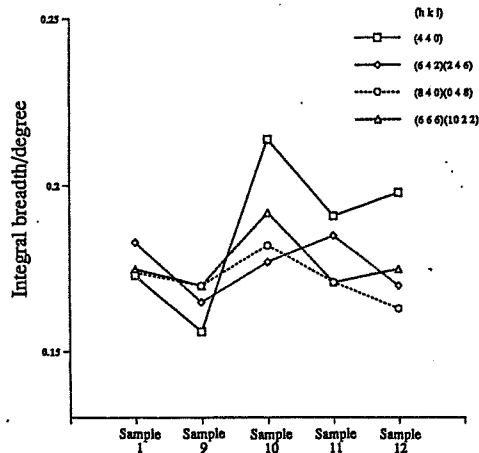


Fig.5.4 Integral breadths of reaction products under the condition of $Si/Al=3.75$ with $2.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ at 95°C .

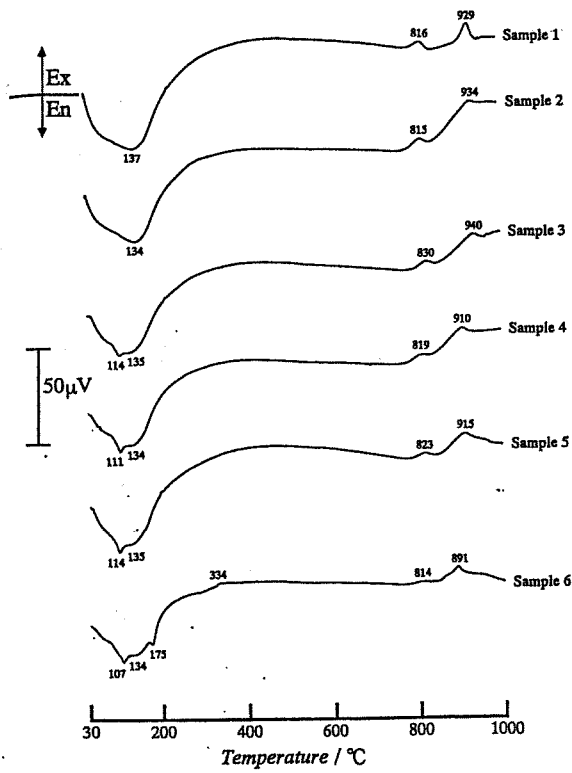


Fig.5.5 DTA curves of reaction products under the condition with $2.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ at 95°C .

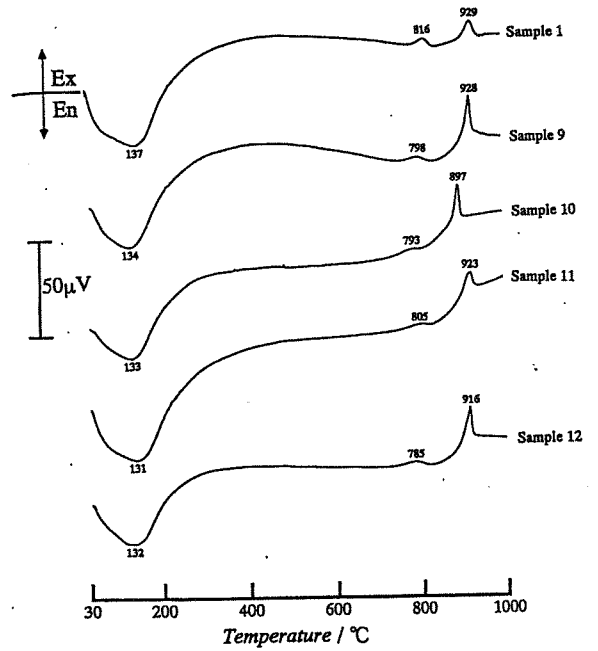


Fig.5.6 DTA curves of reaction products under the condition of $Si/Al=3.75$ with $2.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ at 95°C .

6. Y型ゼオライトの合成

6.1 出発物質

出発物質としては5章で用いた洗浄方法を改善した徐冷酸処理スラグ、Si源としては $10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸200mlに高炉水砕スラグ10gを徐々に加えることにより生成したゲル状生成物を洗浄水がほぼ中性になるまで傾斜法を用い蒸留水により洗浄したものをを用いることにした。この物質の化学組成をTable6.1に示す。またこの試料はX線的に非晶質であり、 1000°C までの加熱で15%の重量減少が確認された。この試料のことをこれ以降、"水砕酸処理スラグ"と呼ぶことにする。種結晶としては前章で合成した試料10のゼオライトXを用いた。

6.2 合成方法及び条件

ゼオライトYを合成する方法は、徐冷酸処理スラグ300mg、水砕酸処理スラグ330mg、試料10のゼオライトX 0~10mg及び $0.33\sim 2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH水溶液12mlを容量15mlのテフロン製ボトルに入れ、よく攪拌した後、ボトルごと超音波洗浄器に入れて出発物質を超音波により反応溶液中に分散させたのち、Morey型ポンベのステンレスジャケットに封入する。その後振とう機を用いて18時間エージングを行なった後電気乾燥機中で $75\sim 125^\circ\text{C}$ 、12~48時間保持した。ここで得られた合成物は、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のミリポアフィルム(富士写真フィルム(株)製)を用いて吸引ろ過して固液分離したのち、塩素イオンが検出されなくなるまで蒸留水による洗浄を行なった。その後、電気乾燥機中で約 60°C で乾燥させた後、めのう乳鉢で適当な粒度まで粉碎したのち、各実験に供した。また今回の処理条件をTable6.2及びTable6.3に示す。

6.3 結果及び考察

6.3.1 生成物

Table6.4及びTable6.5に合成物の化学組成、格子定数及び生成物を示す。

6.3.2 X線回折測定

a) 種結晶を用いなかった系

Fig.6.1にNaOH溶液濃度を $0.33\sim 2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に変化させ処理温度を 95°C にして合成を行なった系のX線回折結果を示す。この系ではゼオライトYの回折ピークは確認されずNaOH溶液濃度 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上で処理した生成物(試料15~18)からゼオライトPの回折ピークが確認され、NaOH溶液濃度 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

以上で処理した生成物(試料17,18)からゼオライトXの回折ピークが確認され、NaOH溶液濃度が上昇するにつれてどちらの相対回折ピーク強度も強くなっている。生成物のSi/Al比を見ると、生成物のSi/Al<1.75まではゼオライトXが確認されるがそれ以上のSi/Al比になるとゼオライトYには移行せずゼオライトPに移行しているものと考えられる。またNaOH溶液濃度が $0.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下で処理した生成物(試料13,14)のときは今回の条件では反応性が低く、非晶質のままであった。

Fig.6.2にNaOH溶液濃度を $0.33\sim 2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に変化させ処理温度を 125°C にして合成を行なった系のX線回折結果を示す。この系でもまたゼオライトYの回折ピークは確認されずNaOH溶液濃度が $0.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上で処理した生成物(試料20~24)からゼオライトPの回折ピークが確認され、NaOH溶液濃度が $2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で処理した生成物(試料24)からゼオライトXの回折ピークが確認された。この系では合成温度 95°C の系と比較するとゼオライトPの生成領域が低濃度側にも、高濃度側にも広がっていることが確認され、またゼオライトXの生成領域が高濃度側に移動していることが確認された。またNaOH溶液濃度が $0.33\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下で処理した生成物(試料19)のときは今回の条件では反応性が低くて非晶質のままであった。

Fig.6.3にNaOH溶液濃度を $0.33\sim 2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に変化させ処理温度を 75°C にして合成を行なった系のX線回折結果を示す。この系でもまたゼオライトYの回折ピークは確認されずNaOH溶液濃度が $2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で処理した生成物(試料30)のときのみからゼオライトXの回折ピークが確認された。NaOH溶液濃度が $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下で処理した生成物(試料25~29)のときは今回の条件では反応性が低くて非晶質のままであった。

これらの3つの系からはいずれもゼオライトYの生成は確認されなかった。生成物のSi/Al比が低いあいだはゼオライトXが生成するのだが、生成物のSi/Al比が高くなるとゼオライトYには移行せず、ゼオライトPが生成することが確認された。またこの条件下ではゼオライトXが生成しやすい処理温度は 95°C 付近であり、ゼオライトPが生成しやすい処理温度は 95°C 以上であることが確認された。また処理温度が 75°C のときには全体として反応性は低く、特にゼオライトPはほとんど生成しないことが確認された。

よってこの系の結果から次の系ではゼオライトYの核生成を起こさせるため、前章で得られたゼオライトXを種結晶として用い合成実験を行うことにした。

b) 種結晶を用いた系

Fig.6.4にNaOH溶液濃度を $0.33\sim 2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に変化させ処理温度を 95°C にして合成を行なった系のX線回折結果を示す。この系からはNaOH溶液濃度 $0.67\sim 1.33\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で処理した生成物(試料32~34)からゼオライトYの回折ピークが確認された。ゼオライトYの回折ピーク強度は、NaOH溶液濃度 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で処理した生成物(試料33)のときに最も強くなるが、生成物のSi/Al比が低下するのに伴い徐々に回折ピーク強度が弱まりながらゼオライトY相がゼオライトX相に移行し、NaOH溶液濃度 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上で処理した生成物(試料33~36)から確認されるゼオライトPの回折ピーク強度がNaOH溶液濃度が濃くなるにつれて徐々に強くなっている。

Fig.6.5にNaOH溶液濃度を $0.33\sim 2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に変化させ処理温度を 125°C にして合成を行なった系のX線回折結果を示す。この系からはNaOH溶液濃度 $1, 1.33\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で処理した生成物(試料39,40)からゼオライトYの回折ピークが確認された。その相対回折ピーク強度はNaOH溶液濃度が高くなるにつれて徐々に強くなっている。しかしこの系ではNaOH溶液濃度 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上で処理した生成物(試料39~42)からゼオライトPの回折ピークがかなり強く現われ、 95°C 処理の系と異なりゼオライトPが主生成物であると考えられる。またこの系においても生成物のSi/Al比が低下するにつれてゼオライトY相はゼオライトX相に移行していった。

Fig.6.6にNaOH溶液濃度を $0.33\sim 2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に変化させ処理温度を 75°C にして合成を行なった系のX線回折結果を示す。この系からはNaOH溶液濃度 $1\sim 1.33\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で処理した生成物(試料45,46)からゼオライトYの回折ピークが確認された。またこの系でも生成物のSi/Al比が低下するにつれてゼオライトY相はゼオライトX相に移行していった。またNaOH溶液濃度 $2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で処理した生成物(試料48)からゼオライトPの回折ピークが確認されたがその相対回折ピーク強度は 95°C 、 125°C の系と比較するとはるかに弱いものであった。

これらの3つの系からは種結晶無しの系とは異なり、いずれもゼオライトYの生成が確認された。しかしその生成割合に違いがあり、ゼオライトYが生成すると必ずゼオライトPが同時生成してしまう。また生成物のSi/Al比が低下するにつれてゼオライトY相がゼオライトX相に移行することがわかった。今回の処理条件で最もゼオライトYが生成したのは処理温度 95°C の系からであり、それ以上の温度だとゼオライトPが主成分となり、それ以下の温度だと生成量が少ない。しかし、ゼオライトPは処理温度 75°C の場合ほとんど生成しないので、さらに不純物の少ないゼオライトYを得るには処理温度

を75°Cにして処理時間を延長することが効果的であると考えられる。よって、次の系では処理温度を75°Cにして処理時間を延長して合成実験を行なった。

c) 処理時間を延長した系

Fig.6.7にNaOH溶液濃度を $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ にし、処理温度を75°Cで、処理時間を12~48時間に変化させて合成を行った系のX線回折結果を示す。この系からは24時間処理での生成物(試料49)からゼオライトYの回折ピークが確認され、36時間処理(試料51)までその回折ピーク強度は強くなっている。また36時間処理での生成物(試料51)以降からゼオライトPの回折ピークが確認され、処理時間が伸びるにつれて、その回折ピーク強度はわずかに強くなっている。しかしその回折ピークはゼオライトYの回折ピーク強度と比較すると非常に弱く、かなり単相に近いゼオライトYを得ることができたと考えられる。またこの系の選択した回折ピークの積分幅をFig.6.8に図示する。これによると24時間処理の生成物(試料49)が最も結晶度が悪く、36,48時間処理での生成物(試料51,53)はほぼ同じ位の結晶度であると考えられる。この点からもこの系の処理物の中で最も単相に近いゼオライトYが合成できるのは36,48時間処理の生成物(試料51,53)であると考えられる。

Fig.6.9にNaOH溶液濃度を $1.33\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ にし、処理温度を75°Cで、処理時間を12~48時間に変化させて合成を行った系のX線回折結果を示す。この系からは全ての処理時間の処理物からゼオライトYの回折ピークが確認され、NaOH溶液濃度を $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときと同様に36時間処理での生成物(試料52)までその回折ピーク強度は強くなっている。また24時間処理(試料50)以降からゼオライトPの回折ピークが確認され、その相対回折ピーク強度は36時間処理での生成物(試料52)のときに最も強くなっている。このゼオライトPの相対回折ピーク強度はNaOH溶液濃度を $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときよりはやや強かったもののゼオライトYの相対回折ピーク強度と比較するとかなり弱く、NaOH溶液濃度を $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の系の生成物と比較するとやや劣るもの、この系でもかなり純度の高いゼオライトYを得ることができたと考えられる。またこの系の選択した回折ピークの積分幅をFig.6.10に図示する。これによると処理時間が伸びるにつれて結晶度が良くなっているものと考えられる。この2点からこの系の処理物の中で最も良好なゼオライトYが合成できるのは48時間処理(試料54)であると考えられる。

6.3.3 熱分析

a) 種結晶を用いなかった系

1mol·dm⁻³以上で処理した生成物(試料39~42)から出現する130℃付近の吸熱ピークはゼオライトPの吸熱ピークであると考えられ、この吸熱ピークは生成物のSi/Al比が低下するにつれて低温側にシフトしている。またNaOH溶液濃度が1、1.33mol·dm⁻³で処理した生成物(試料39,40)のときに出現する110℃付近の吸熱ピークはゼオライトYの吸熱ピークであると考えられる。NaOH溶液濃度が1.33mol·dm⁻³以上で処理した生成物(試料40~42)から確認される150℃付近の小さな吸熱ピークはゼオライトX(Y)及びゼオライトPの吸熱ピークが重なったことによる影響であると考えられ、NaOH溶液濃度が2mol·dm⁻³以上で処理した生成物(試料41,42)から確認される900℃付近の鋭い発熱ピークはゼオライトXの発熱ピークであると考えられる。また含水量についてはいずれの生成物もゼオライトX,Yの理想組成よりも少量であった。このことからこれらの生成物はゼオライトPをかなり含有していると考えられる。

Fig. 6.14にNaOH溶液濃度を0.33~2.67mol·dm⁻³に変化させ処理温度を75℃にして合成を行なった系のDTA曲線を示す。この系のNaOH溶液濃度1.33mol·dm⁻³で処理した生成物(試料46)から確認される113℃の吸熱ピークはゼオライトYの吸熱ピークであると考えられる。またNaOH溶液濃度2mol·dm⁻³以上で処理した生成物(試料47,48)から確認される900℃付近の鋭い発熱ピークはゼオライトXの発熱ピークであると考えられる。NaOH溶液濃度2.67mol·dm⁻³で処理した生成物(試料48)から確認される103℃の小さな吸熱ピークはゼオライトPの吸熱ピークであると考えられる。また含水量についてはNaOH溶液濃度2mol·dm⁻³以上で処理した生成物(試料48,49)はほぼゼオライトXの理想組成どおりの量が含まれているが、それ以下の濃度における生成物は理想組成どおりに含まれていない。このことは、これらの生成物にはアモルファス部分が含まれていることを示唆していると考えられる。

この3つの系の結果より、X線では判別が難しかったゼオライトY及びゼオライトXは熱分析では900℃付近の発熱ピークの有無により容易に判別がつくことが確認された。また低温側のゼオライトY及びゼオライトXの吸熱ピークの違いはゼオライトPが存在する場合、判別がつきずらくなることが確認された。

c) 処理時間を延長した系

Fig. 6.15にNaOH溶液濃度を1mol·dm⁻³にし、処理温度を75℃で、処理時間を12~48時間に変化させて合成を行った系のDTA曲線を示す。この系では、処理時間が延びるにつれて120℃付近の吸熱ピークプロファイルが徐々に鋭くなっている。これはゼオライトYの生成を示していると考えられ、この吸

Fig.6.11にNaOH溶液濃度を $0.33\sim 2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に変化させ、処理温度を 95°C にして合成を行った系のDTA曲線を示す。この系からはNaOH溶液濃度 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上で処理した生成物(試料15~18)から 140°C 付近に鋭い吸熱ピークが確認されるが、これはゼオライトPの脱水による吸熱ピークであると考えられる。またこの吸熱ピークは生成物のSi/Al比が低下するにつれて低温側にシフトしていきSi/Al=1.53の試料18では約 30°C も低温側にシフトしている。このことから今回生成したゼオライトPはSi/Al比が低下するに従って沸石水を保持しにくくなる構造を有していると推察される。また、NaOH溶液濃度が $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上で処理した生成物(試料17,18)からは 900°C 付近に鋭い発熱ピークが確認されるが、これはゼオライトXの発熱ピークであると考えられる。また 150°C 付近の小さな吸熱ピークはゼオライトX及びゼオライトPの吸熱ピークが重なったものだと考えられる。また含水量についてはアモルファスのときはそれほど含まれてなく、ゼオライトP、ゼオライトXが生成するにつれてほぼ理想組成に近くなることが確認された。

b) 種結晶を用いた系

Fig.6.12にNaOH溶液濃度を $0.33\sim 2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に変化させ処理温度を 95°C にして合成を行なった系のDTA曲線を示す。この系からはNaOH溶液濃度が $1, 1.33\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で処理した生成物(試料33,34)には 110°C 付近及び 130°C 付近に吸熱ピークが見られる。このうち 110°C 付近の吸熱ピークはゼオライトYの脱水による吸熱ピークと考えられ、 130°C 付近の吸熱ピークはゼオライトPの脱水反応と考えられる。またNaOH溶液濃度が $2, 2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で処理した生成物(試料35,36)のとき 110°C 付近及び 145°C 付近に吸熱ピークが見られる。このうち 110°C 付近の吸熱ピークはゼオライトPの脱水による吸熱ピークであると考えられる。試料33,34と吸熱ピークの位置が異なっているのは生成物のSi/Al比が低下したためにシフトしたものと考えられる。また 145°C 付近の小さな吸熱ピークはゼオライトX及びゼオライトPの吸熱ピークが重なったことによる影響であると考えられる。また 900°C 付近の鋭い発熱ピークはゼオライトXのものであると考えられ、この発熱ピークの有無によりゼオライトX及びゼオライトYの判別をつけることが出来ると考えられる。また含水量についてはNaOH溶液濃度 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上で処理した生成物(試料33~36)にはほぼゼオライトY,Xの理想組成どおりに含まれており、わずかに含水量が減っている生成物はゼオライトPの影響があるためと考えられる。

Fig.6.13にNaOH溶液濃度を $0.33\sim 2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に変化させ処理温度を 125°C にして合成を行なった系のDTA曲線を示す。この系のNaOH溶液濃度が

熱ピークプロファイルが鋭くなるほど結晶度が上がっているものと考えられる。なおこの系ではゼオライトPの吸熱ピークは確認されなかった。また含水量については36時間処理以降の生成物(試料51,53)からゼオライトYの理想組成の量に近くなっており、それより短時間処理での生成物にはアモルファス部分が存在するものと考えられる。

Fig.6.9にNaOH溶液濃度を $1.33\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ にし、処理温度を 75°C で、処理時間を12~48時間に変化させて合成を行った系のDTA曲線を示す。この系もNaOH溶液濃度を $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の系と同様に処理時間が延びるにつれてゼオライトYの生成を示す 115°C 付近の吸熱ピークプロファイルが徐々に鋭くなっている。この吸熱ピークは36時間処理(試料52)まで鋭くなっており、ここまでゼオライトYの結晶が成長していると考えられる。また含水量についてもNaOH溶液濃度を $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の系と同様に36時間処理以降の生成物(試料52,54)からゼオライトYの理想組成に近くなっており、それより短時間処理での生成物(試料46,50)にはアモルファス部分が存在するものと考えられる。

この2つの系の結果より、今回の条件ではNaOH溶液濃度が濃いほうがわずかに結晶成長が速いもののその差はあまりなく、36時間処理すればどちらの系でもほぼ単相に近いゼオライトYが得られることが確認された。

6.3.4 赤外吸収スペクトル測定

ここではゼオライトXからゼオライトYに移行する際の変化を観察するため、試料10のゼオライトXを種結晶として用いてNaOH溶液濃度を $0.33\sim 2.67\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に変化させ処理温度を 95°C にして合成を行なった系について赤外吸収スペクトル測定を行った。この結果をFig.6.17に示す。この系から確認されたゼオライトY及びゼオライトXの間の挙動の違いを下に示す。

- a) 1130cm^{-1} 付近の吸収帯の肩の違い
- b) 770cm^{-1} 付近の吸収帯の位置の違い
- c) 510cm^{-1} 付近の吸収帯の肩の有無

この3つの違いが上げられる。まずa)についてであるがゼオライトYには 1130cm^{-1} 付近に吸収帯の肩がはっきりしており、ゼオライトXにはその肩はわずかである。しかしこの吸収が何に起因する吸収帯であるかは不明である。次にb)についてであるがゼオライトYでは 790cm^{-1} 付近の吸収ピークが強いものに対し、ゼオライトXでは 760cm^{-1} 付近の吸収帯に変化している。この吸収帯はexternal linkages symmetric stretching vibrationに帰属する吸収ピークであり、今回合成されたゼオライトYとゼオライトXではSi/Al比の変化に伴って

TO_4 ($T=Si, Al$)四面体の結合状態が不連続的に変化することを示していると考えられる。最後にc)についてであるが、ゼオライトYには 510cm^{-1} 付近に吸収帯の肩があるのに対し、ゼオライトXにはこの位置に吸収帯の肩は存在しない。この吸収帯は12員環に帰属する吸収であり、今回合成されたゼオライトYには2つの異なった12員環を有しているのに対し、ゼオライトXはSi/Al比の低下に伴って1種類の12員環のみに変化しているものと考えられる。

6.4 まとめ

今回の合成実験から確認されたこと及び徐冷酸処理スラグからゼオライトYを合成するための条件を述べることにする。

ゼオライトXを合成する際の条件を参考にして、エージングを18時間、合成時間を12時間にして生成物のSi/Al比を上げるための出発物質のSi/Al比を上げて合成したものからはゼオライトYは生成しなかった。この系においては、生成物のSi/Al比が大きくなるとゼオライトPが生成し、また生成物のSi/Al比が低下するとゼオライトXの生成量が増加した。

一方、上の条件にさらに種結晶として試料10のゼオライトXを加えて合成した系からはゼオライトYは生成した。こちらの系では生成物のSi/Al比が大きくなるとゼオライトYが生成し、また生成物のSi/Al比が低下するとゼオライトYはゼオライトXに変化していると考えられる。

この2つの系を比較すると、今回のエージングを18時間、合成時間を12～48時間、処理温度 $75\sim 125^\circ\text{C}$ という条件においては種結晶を用いないとゼオライトYは生成しないことが確認された。このことからアモルファス状態から結晶化する過程というのがゼオライトX及びゼオライトYでは異なっていて、ゼオライトXを生成させるには特別に手を加える必要がないが、ゼオライトYを生成させるには種結晶の添加の様な何かきっかけを与えないと生成させることが出来ないと考えられる。また処理温度についてはゼオライトYが最も生成しやすい処理温度は 95°C 付近であることが確認されたがこの処理温度ではゼオライトPがかなり副成してしまう。このためさらに処理温度を下げ、処理時間を延ばすことによりゼオライトPの副成量を抑制するほうが、より単相に近いゼオライトYが得られることが確認された。このことより、単相に近いゼオライトYを得るためには処理温度は 75°C 付近でさらに調整を試みる必要がある。

次にNaOH溶液の濃度であるが $1\sim 1.33\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 前後の必要があると考えられる。これより低い濃度にすると結晶化の速度が大幅に遅くなってしまう。

またこれより高い濃度にするとSiの溶解量が増えるので、収率が落ちてしまうと考えられる。

最後に固相/液相比についてであるが、これは収率を上げるためにも出来るだけ大きくする必要がある。どこまで固相/液相比を上げることが出来るか及び処理温度の調整をさらに進めることの2点をさらに調べればさらに単相に近いゼオライトYを得ることが出来ると考えられる。

Table 6.1 Chemical composition of a water quenched blast furnace slag pretreated by $10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl.

Element	Mole ratio
Si	4.98
Na	0.01
Mg	0.01
S	0.01
Ti	0.01
O	10

Table 6.2 Condition of syntheses for zeolite Y.

Sample number	Reactant comp. (moles)				Reactants				Aging time (hrs)	Duration time (hrs)	Temperature (°C)	
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	Acid treated blast furnace slag(mg)	Acid treated water quenched blast furnace slag(mg)	Zeolite X (No.10) (mg)	NaOH aq (mol·dm ⁻³)(ml)				
13	3	0.61	11.58	1000	300	330	0	0.33	12	18	12	95
14	6	0.61	11.58	1000	300	330	0	0.67	12	18	12	95
15	9	0.61	11.58	1000	300	330	0	1	12	18	12	95
16	12	0.61	11.58	1000	300	330	0	1.33	12	18	12	95
17	18	0.61	11.58	1000	300	330	0	2	12	18	12	95
18	24	0.61	11.58	1000	300	330	0	2.67	12	18	12	95
19	3	0.61	11.58	1000	300	330	0	0.33	12	18	12	125
20	6	0.61	11.58	1000	300	330	0	0.67	12	18	12	125
21	9	0.61	11.58	1000	300	330	0	1	12	18	12	125
22	12	0.61	11.58	1000	300	330	0	1.33	12	18	12	125
23	18	0.61	11.58	1000	300	330	0	2	12	18	12	125
24	24	0.61	11.58	1000	300	330	0	2.67	12	18	12	125
25	3	0.61	11.58	1000	300	330	0	0.33	12	18	12	75
26	6	0.61	11.58	1000	300	330	0	0.67	12	18	12	75
27	9	0.61	11.58	1000	300	330	0	1	12	18	12	75
28	12	0.61	11.58	1000	300	330	0	1.33	12	18	12	75
29	18	0.61	11.58	1000	300	330	0	2	12	18	12	75
30	24	0.61	11.58	1000	300	330	0	2.67	12	18	12	75
31	3	0.61	11.58	1000	300	330	10	0.33	12	18	12	95
32	6	0.61	11.58	1000	300	330	10	0.67	12	18	12	95
33	9	0.61	11.58	1000	300	330	10	1	12	18	12	95

Table 6.3 Condition of syntheses for zeolite Y(continued).

Sample number	Reactant comp. (moles)				Reactants				Aging time (hrs)	Duration time (hrs)	Temperature (°C)	
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	Acid treated blast furnace slag(mg)	Acid treated water quenched blast furnace slag(mg)	Zeolite X (No.10) (mg)	NaOH aq (mol·dm ⁻³)(ml)				
34	12	0.61	11.58	1000	300	330	10	1.33	12	18	12	95
35	18	0.61	11.58	1000	300	330	10	2	12	18	12	95
36	24	0.61	11.58	1000	300	330	10	2.67	12	18	12	95
37	3	0.61	11.58	1000	300	330	10	0.33	12	18	12	125
38	6	0.61	11.58	1000	300	330	10	0.67	12	18	12	125
39	9	0.61	11.58	1000	300	330	10	1	12	18	12	125
40	12	0.61	11.58	1000	300	330	10	1.33	12	18	12	125
41	18	0.61	11.58	1000	300	330	10	2	12	18	12	125
42	24	0.61	11.58	1000	300	330	10	2.67	12	18	12	125
43	3	0.61	11.58	1000	300	330	10	0.33	12	18	12	75
44	6	0.61	11.58	1000	300	330	10	0.67	12	18	12	75
45	9	0.61	11.58	1000	300	330	10	1	12	18	12	75
46	12	0.61	11.58	1000	300	330	10	1.33	12	18	12	75
47	18	0.61	11.58	1000	300	330	10	2	12	18	12	75
48	24	0.61	11.58	1000	300	330	10	2.67	12	18	12	75
49	9	0.61	11.58	1000	300	330	10	1	12	18	24	75
50	12	0.61	11.58	1000	300	330	10	1.33	12	18	24	75
51	9	0.61	11.58	1000	300	330	10	1	12	18	36	75
52	12	0.61	11.58	1000	300	330	10	1.33	12	18	36	75
53	9	0.61	11.58	1000	300	330	10	1	12	18	48	75
54	12	0.61	11.58	1000	300	330	10	1.33	12	18	48	75

Table 6.4 Chemical compositions, lattice parameters and reaction products of syntheses for zeolite Y.

Sample number	Chemical composition							Si/Al	Lattice parameter (Å)	Reaction products
	Na	Ca	Ti	Si	Al	O	H ₂ O			
13	0.70	0.03	0.02	4.29	0.67	10	2.98	6.46		amorphous
14	1.12	0.04	0.03	3.75	1.22	10	3.67	3.07		amorphous
15	1.27	0.04	0.03	3.46	1.56	10	4.21	2.21		P
16	1.35	0.04	0.04	3.34	1.69	10	4.35	1.97		P
17	1.54	0.02	0.03	3.19	1.82	10	4.28	1.75	24.90	P,(X)
18	1.69	0.05	0.03	3.03	1.99	10	5.43	1.53	25.05	P,X
19	0.73	0.03	0.02	4.20	0.78	10		5.39		amorphous
20	1.36	0.03	0.02	3.67	1.27	10		2.90		P,amorphous
21	1.41	0.04	0.04	3.48	1.49	10		2.33		P
22	1.52	0.02	0.04	3.32	1.65	10		2.01		P
23	1.63	0.04	0.03	3.19	1.80	10		1.78		P
24	1.84	0.03	0.03	3.08	1.89	10		1.63	24.91	P,(X)
25	0.79	0.03	0.02	4.20	0.76	10		5.55		amorphous
26	1.26	0.04	0.03	3.71	1.24	10		2.99		amorphous
27	1.42	0.05	0.03	3.46	1.50	10		2.31		amorphous
28	1.49	0.05	0.03	3.36	1.62	10		2.07		amorphous
29	1.40	0.07	0.05	3.22	1.79	10		1.79		amorphous
30	1.64	0.08	0.04	3.02	1.99	10		1.52		X,amorphous
31	0.90	0.03	0.01	4.26	0.66	10	3.13	6.49		amorphous
32	1.01	0.07	0.03	3.79	1.19	10	3.92	3.18	24.67	amorphous,(Y)
33	1.47	0.05	0.03	3.44	1.51	10	5.90	2.28	24.72	Y,(P)

() means a minor product. (()) means a trace product.

Table 6.5 Chemical compositions, lattice parameters and reaction products of syntheses for zeolite Y(continued).

Sample number	Chemical composition							Si/Al	Lattice parameter (Å)	Reaction products
	Na	Ca	Ti	Si	Al	O	H ₂ O			
34	1.61	0.05	0.03	3.30	1.66	10	5.70	1.98	24.81	Y,(P)
35	1.63	0.06	0.04	3.22	1.83	10	5.95	1.76	24.89	X,(P)
36	1.64	0.04	0.05	3.10	1.90	10	5.61	1.63	24.92	X,(P)
37	0.75	0.03	0.01	4.24	0.74	10	2.95	5.76		amorphous
38	1.19	0.05	0.02	3.85	1.08	10	3.29	3.56		amorphous,(X)
39	1.29	0.04	0.03	3.50	1.50	10	4.32	2.34	24.72	P,(Y)
40	1.49	0.04	0.04	3.38	1.56	10	4.22	2.17	24.78	P,(Y)
41	1.61	0.06	0.03	3.16	1.83	10	4.89	1.73	24.85	X,P
42	1.68	0.04	0.04	3.11	1.89	10	4.84	1.65	24.92	X,P
43	1.01	0.02	0.02	4.18	0.72	10	3.41	5.84		amorphous
44	1.02	0.06	0.02	3.88	1.10	10	3.94	3.53		amorphous
45	1.47	0.05	0.02	3.54	1.39	10	4.30	2.54		amorphous,(Y)
46	1.54	0.08	0.04	3.35	1.57	10	4.89	2.13	24.81	Y,(amorphous)
47	1.64	0.07	0.03	3.13	1.85	10	5.96	1.70		X,(P)
48	1.64	0.07	0.04	3.04	1.97	10	6.11	1.54		X,(P)
49	1.46	0.04	0.03	3.39	1.60	10	4.83	2.13	24.78	Y,(amorphous)
50	1.49	0.05	0.03	3.32	1.68	10	5.48	1.98	24.77	Y,(P)
51	1.58	0.04	0.02	3.31	1.67	10	6.11	1.98	24.78	Y,(P)
52	1.56	0.04	0.02	3.28	1.71	10	5.75	1.92	24.82	Y,(P)
53	1.48	0.03	0.02	3.40	1.61	10	5.84	2.11	24.79	Y,(P)
54	1.50	0.04	0.02	3.29	1.73	10	6.02	1.90	24.77	Y,(P)

() means a minor product. (()) means a trace product.

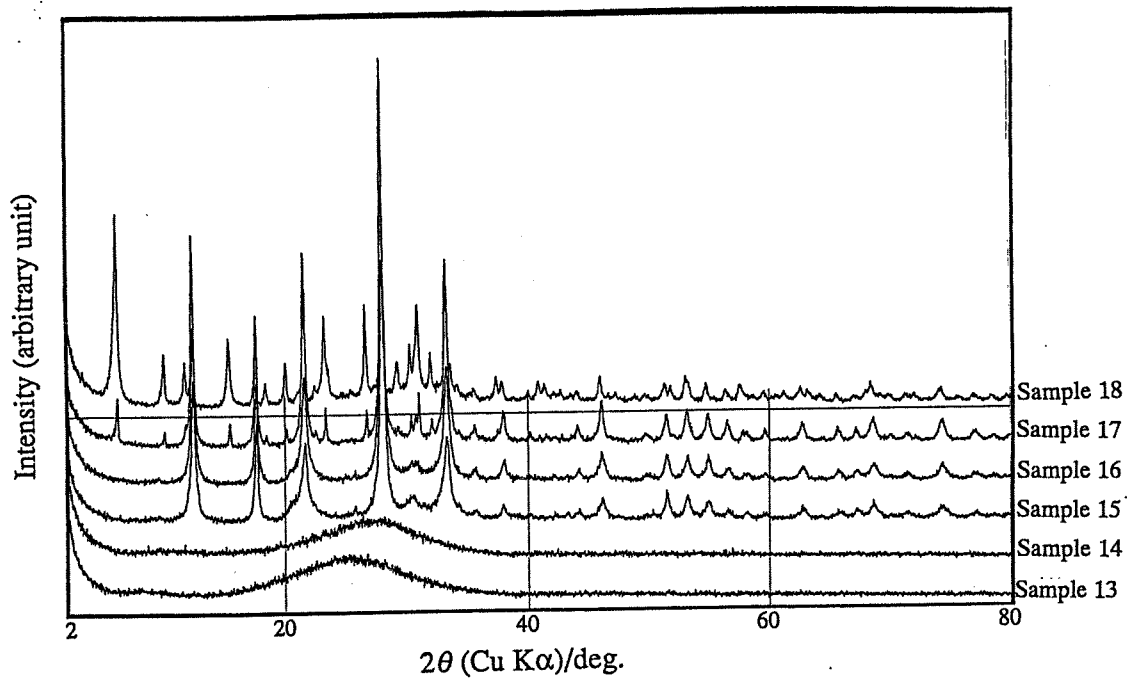


Fig.6.1 XRD patterns of reaction products under the condition of Si/Al=9.49 at 95°C.

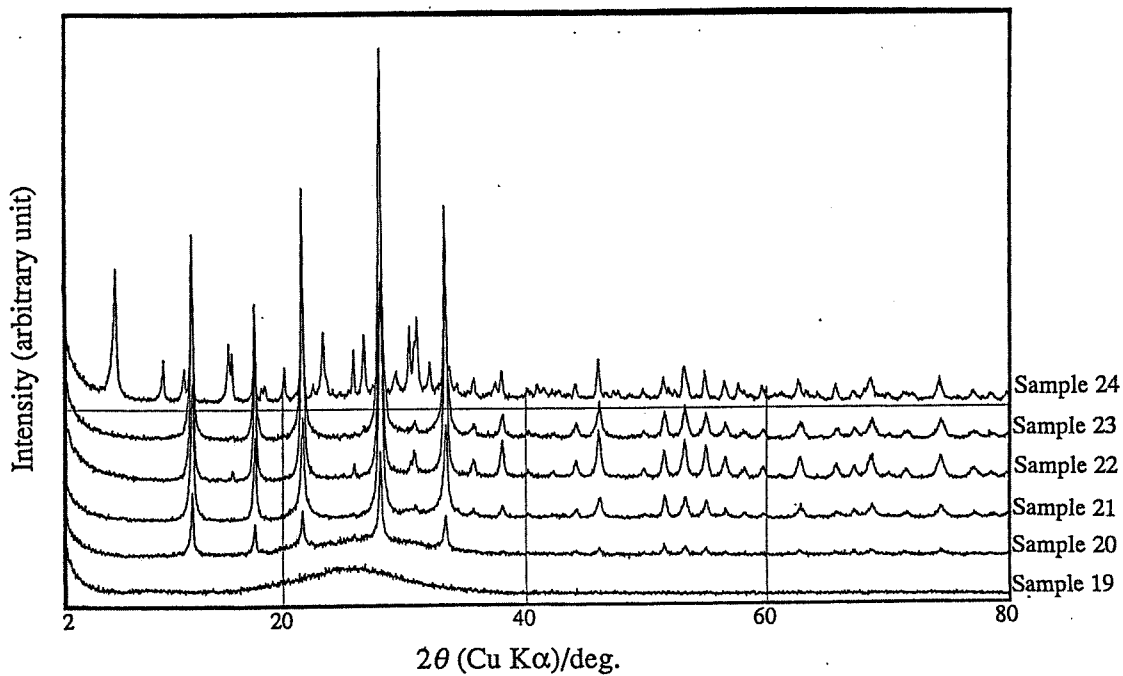


Fig.6.2 XRD patterns of reaction products under the condition of Si/Al=9.49 at 125°C.

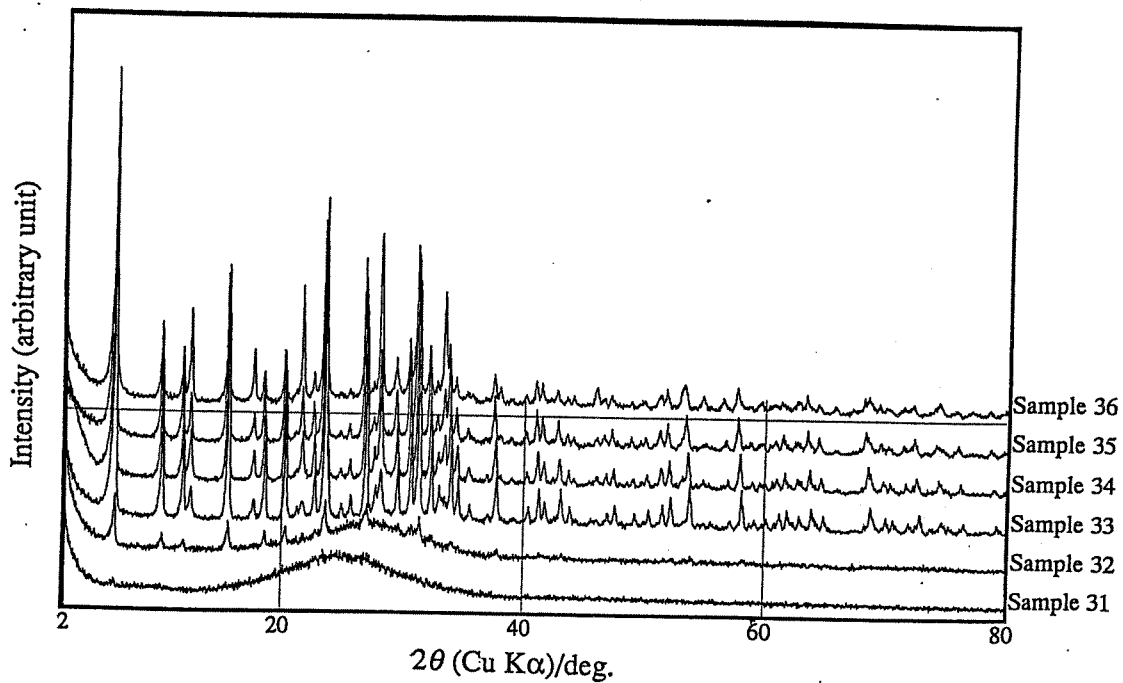


Fig.6.4 XRD patterns of reaction products under the condition of Si/Al=9.49 at 95°C added zeolite X as a seed crystal.

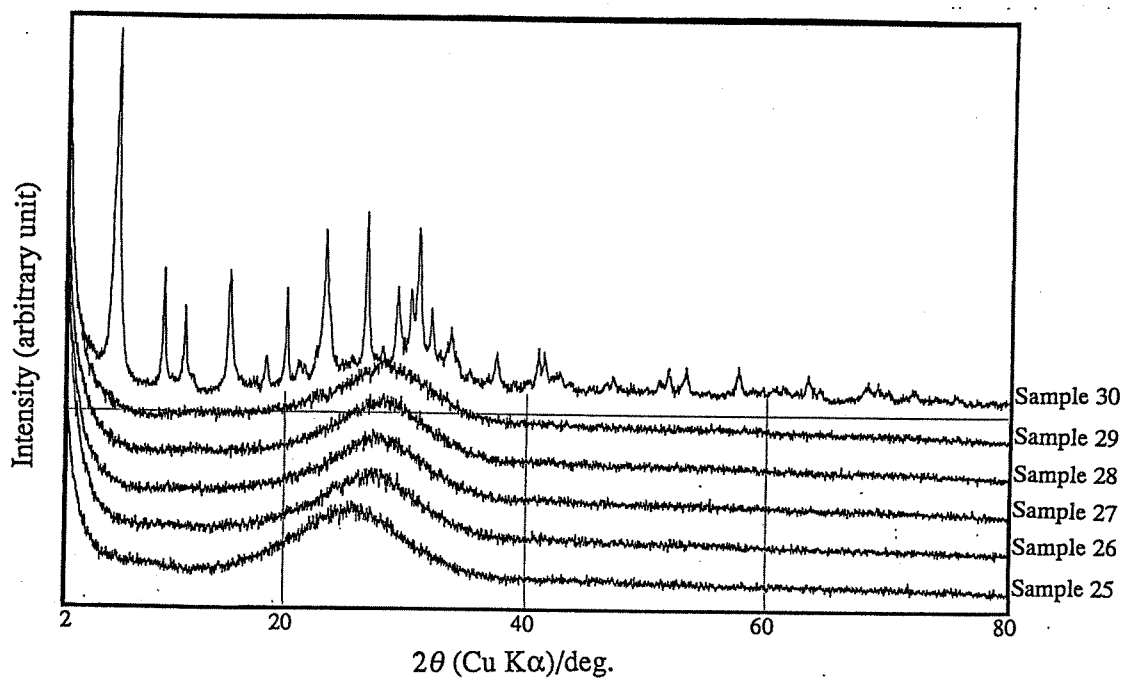


Fig.6.3 XRD patterns of reaction products under the condition of Si/Al=9.49 at 75°C.

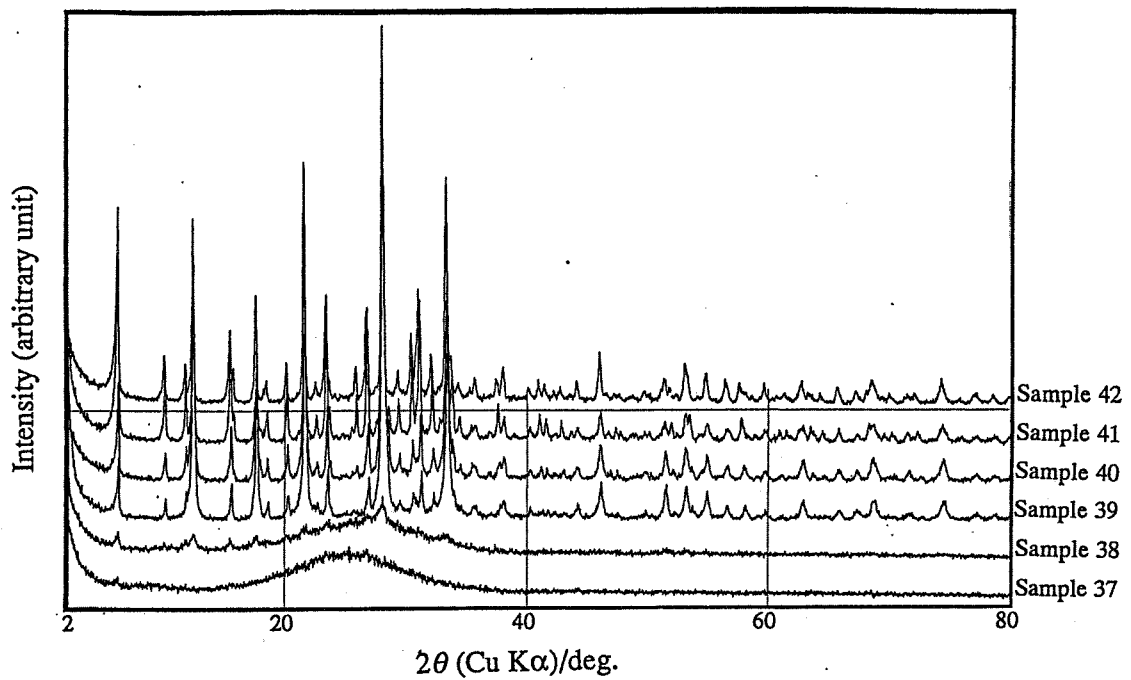


Fig.6.5 XRD patterns of reaction products under the condition of Si/Al=9.49 at 125°C added zeolite X as a seed crystal.

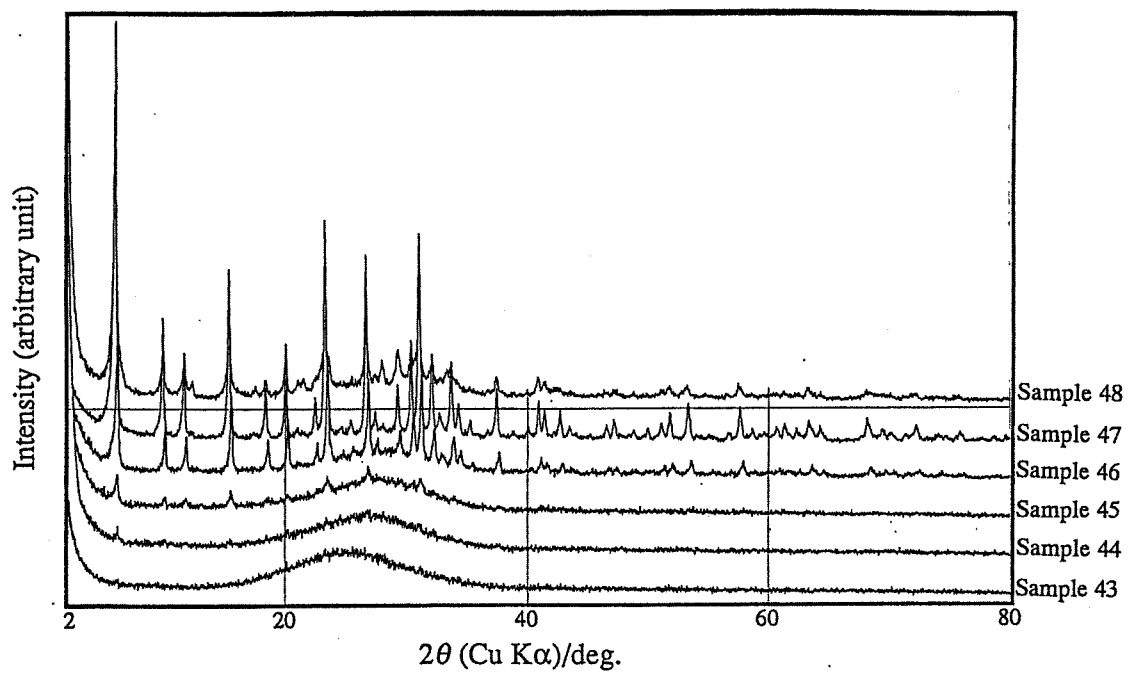


Fig.6.6 XRD patterns of reaction products under the condition of Si/Al=9.49 at 75°C added zeolite X as a seed crystal.

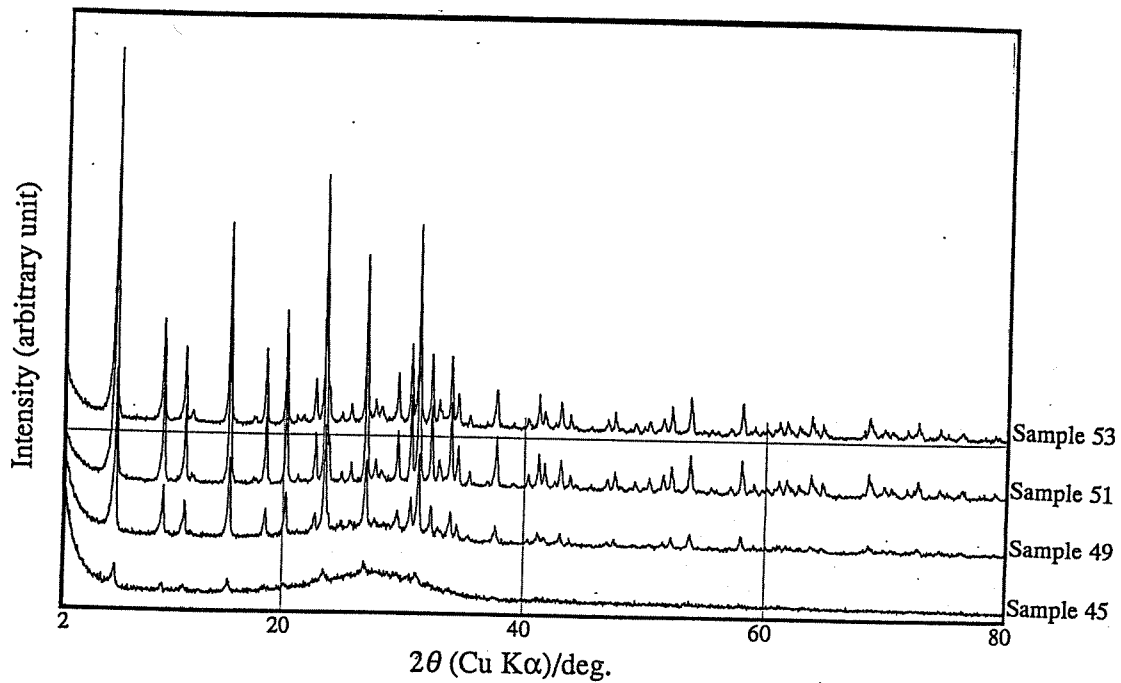


Fig.6.7 XRD patterns of reaction products under the condition of Si/Al=9.49 with $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ at 75°C added zeolite X as a seed crystal.

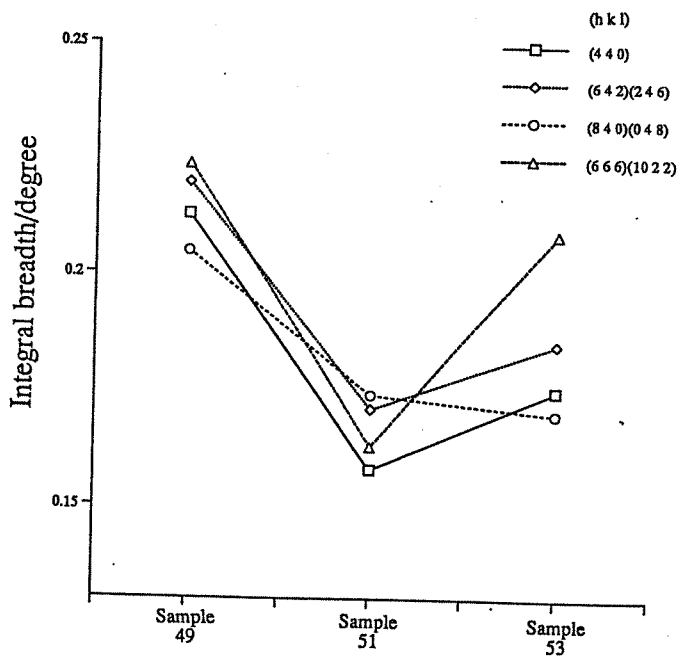


Fig.6.8 Integral breadths of reaction products under the condition of Si/Al=9.49 with $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ at 75°C added zeolite X as a seed crystal.

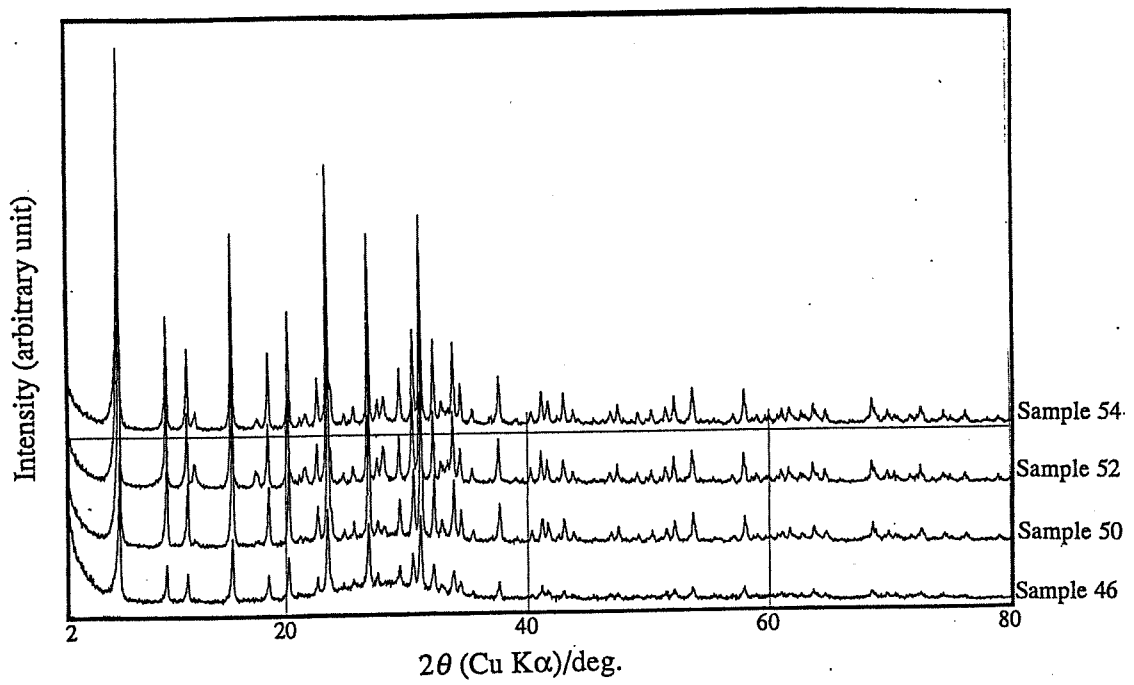


Fig.6.9 XRD patterns of reaction products under the condition of Si/Al=9.49 with $1.33\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH at 75°C added zeolite X as a seed crystal.

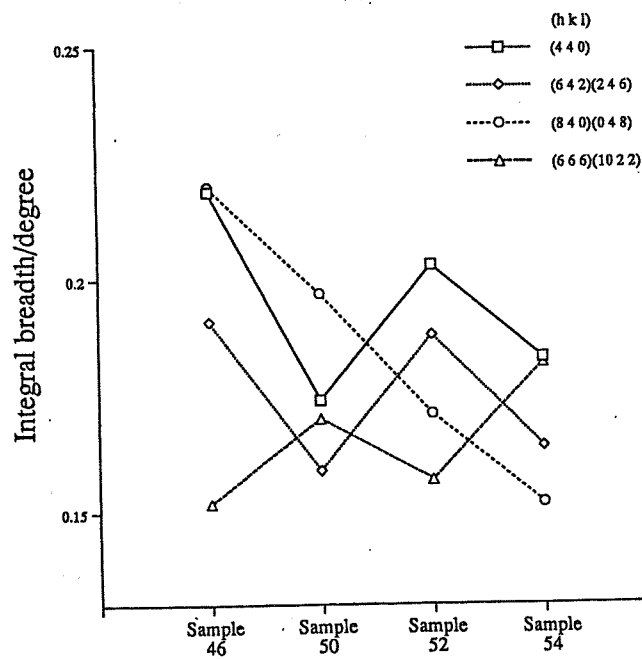


Fig.6.10 Integral breadths of reaction products under the condition of Si/Al=9.49 with $1.33\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH at 75°C added zeolite X as a seed crystal.

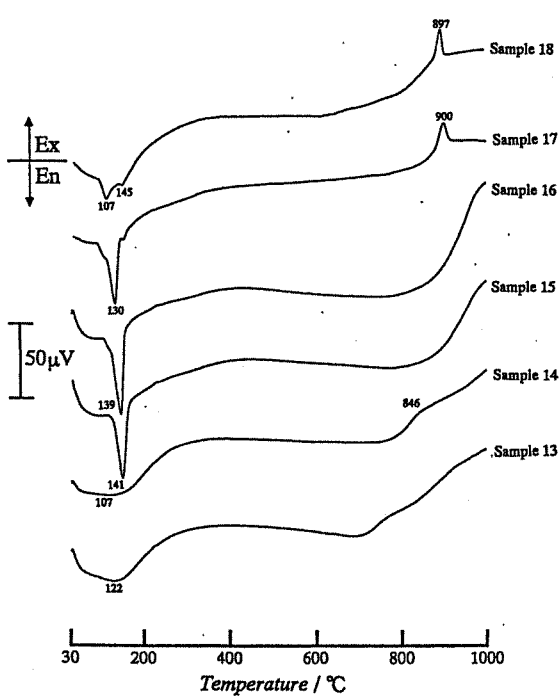


Fig.6.11 DTA curves of reaction products under the condition of $Si/Al=9.49$ at $95^{\circ}C$.

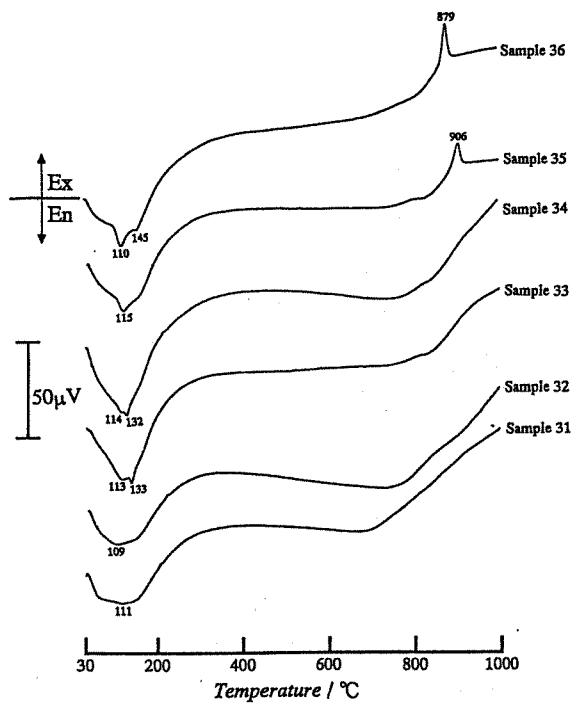


Fig.6.12 DTA curves of reaction products under the condition of $Si/Al=9.49$ at $95^{\circ}C$ added zeolite X as a seed crystal.

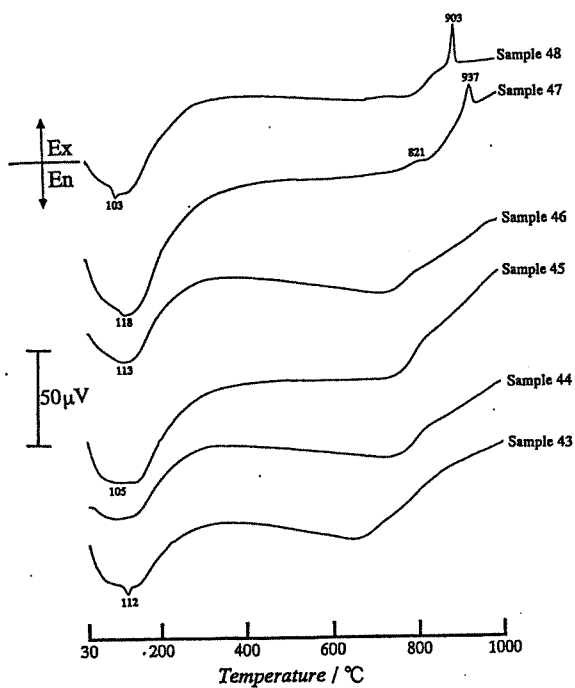


Fig.6.14 DTA curves of reaction products under the condition of $Si/Al=9.49$ at $75^{\circ}C$ added zeolite X as a seed crystal.

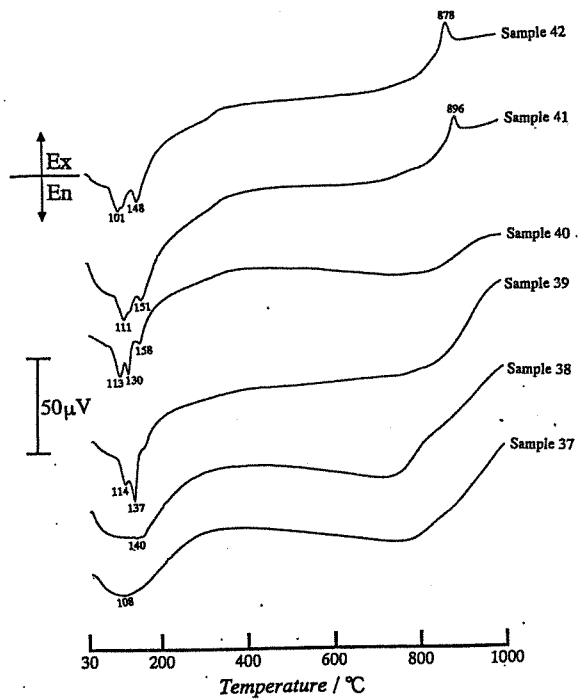


Fig.6.13 DTA curves of reaction products under the condition of $Si/Al=9.49$ at $125^{\circ}C$ added zeolite X as a seed crystal.

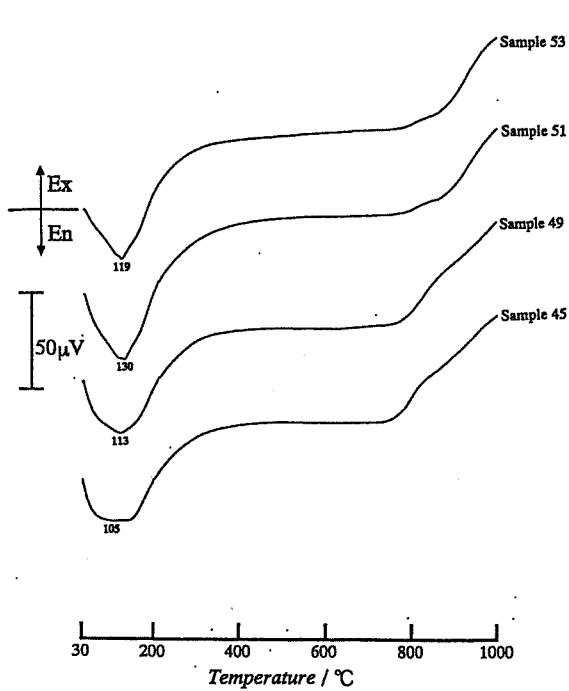


Fig.6.15 DTA curves of reaction products under the condition of Si/Al=9.49 with $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ at 75°C added zeolite X as a seed crystal.

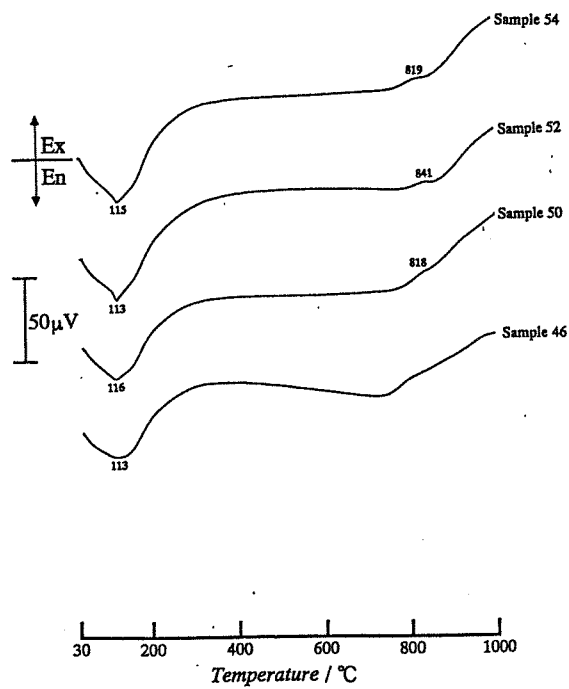


Fig.6.16 DTA curves of reaction products under the condition of Si/Al=9.49 with $1.33\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ at 75°C added zeolite X as a seed crystal.

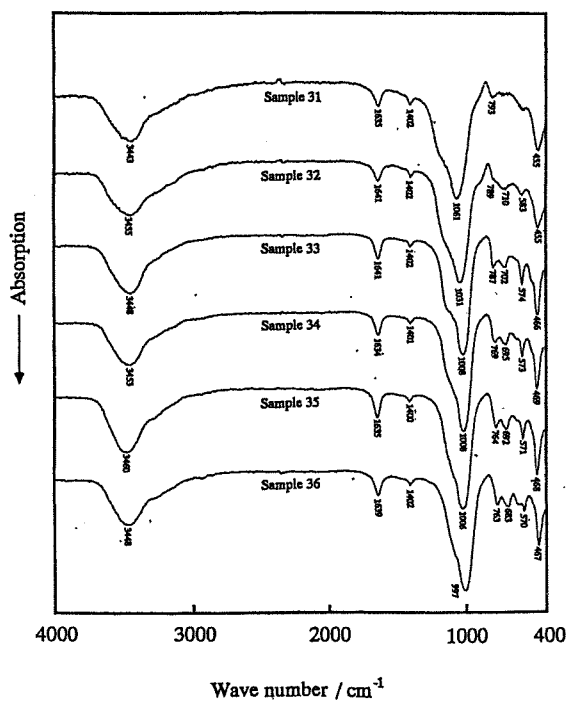


Fig.6.17 IR absorption spectra of reaction products under the condition of Si/Al=9.49 at 95°C added zeolite X as a seed crystal.

7. X,Y型ゼオライトの合成に関する総合考察

7.1 市販品との比較

7.1.1 比較試料

この節では今回の合成実験で得られた合成物と市販品との比較を行うが、比較試料としてはゼオライトXについては日本化学工業(株)のゼオライトNa-X Zeostar NX-100P(Lot No.00707-12)を用いた。またゼオライトYについては東ソー(株)製のゼオライトNa-Y HSZ-320NAA(Lot No.DI-9915)を用いた。これらの化学組成をTable 7.1に示す。またこれ以降、市販品のゼオライトNa-X及びゼオライトNa-Yのことをそれぞれ市販品X、市販品Yと呼ぶことにする。

7.1.2 結果及び考察

7.1.2.1 X線回折測定

Fig.7.1に今回合成した試料9、10、11のゼオライトX及び市販品XのX線回折パターンを示す。またTable 7.2に試料9のX線回折データを、Table 7.3に市販品XのX線回折データを示す。これによると、試料10、11は市販品Xと比較すると若干相対回折ピーク強度が弱くなっているもののほとんど同様な挙動を示しているものと考えられる。

また結晶度を比較するためにこれらの選択した回折ピークの積分幅をFig.7.2に図示する。これによると試料10のゼオライトXはやや結晶性は悪いものの、試料9及び試料11のゼオライトXは市販品Xとほぼ同じ位の結晶性を有していると考えられる。

Fig.7.3に今回合成した試料51、53、54のゼオライトY及び市販品YのX線回折パターンを示す。またTable 7.4に試料51のX線回折データを、Table 7.5に市販品YのX線回折データを示す。これによると今回の合成物からはわずかにゼオライトPの回折ピークが確認され、市販品Yと比較すると若干回折ピーク強度が弱くなっている。また回折ピークが市販品Yと比較するとここに示した合成物はいずれも全体的に低角側にシフトしている。これは今回の合成物のSi/Al比が約2.0~2.2であり、市販品YのSi/Al比の2.76に対して低いことに起因するものと考えられる。次に結晶度を比較するためにこれらの選択した回折ピークの積分幅を測定した。それをFig.7.4に図示する。これによるとここに示した合成物は市販品Yと比較するといずれも結晶性が良いことが確認された。

7.1.2.2 赤外吸収スペクトル分析

Fig.7.5に今回合成した試料9、10、11のゼオライトX及び市販品Xの赤外吸収スペクトルパターンを示す。これによるとここに示した合成物は市販品Xと比較すると 760cm^{-1} 付近のexternal linkages symmetric stretching vibrationに帰属する吸収ピーク及び 680cm^{-1} 付近のSi(Al)-O symmetric stretching vibrationに帰属する吸収ピークがややブロードになっている。これはここに示した合成物が市販品Xと比較して結晶性が悪くなっている可能性及び合成物の陽イオンがわずかにCa、Tiを含むことによる影響の2種の原因があると考えられるが、どちらがより大きな影響を与えているかははっきりしない。

Fig.7.6に今回合成した試料49、51、53のゼオライトY及び市販品Yの赤外吸収スペクトルパターンを示す。これによるとここに示した合成物は市販品Yと比較すると 790cm^{-1} 付近のexternal linkages symmetric stretching vibrationに帰属する吸収ピークがブロードになっている。この原因としてはSi/Al比の違いによる TO_4 (T=Si,Al)四面体の結合状態の違い及び合成物の陽イオンがわずかにCa、Tiを含むことによる影響の2種が考えられる。

7.1.2.3 比表面積測定

Table7.6に、今回合成した試料10のゼオライトX、試料53のゼオライトY、市販品X及びYの比表面積の測定結果を示す。これによると試料10のゼオライトXは市販品YのLangmuir型比表面積とほぼ同一であり、結晶性は遜色がないものと考えられる。一方、試料53のゼオライトYは市販品YのLangmuir型比表面積と比較すると約15%程小さい値を示した。これは試料53にわずかに含まれているゼオライトPの影響もあるが、細孔構造が市販品と比較すると発達しきれていないものと考えられる。

7.1.2.4 走査型電子顕微鏡観察

Photo.7.1～Photo.7.4に今回合成した試料9、10、11のゼオライトX及び市販品Xの走査型電子顕微鏡観察写真を示す。これによると結晶は合成物、市販品とも立方体状、八面体状を示しているものもあるが、全体として崩れ気味の結晶が多いことが確認された。また結晶の大きさは、市販品は約 $2\mu\text{m}$ 位の結晶が多く、一方合成物は試料9についてはほぼ同じ位の大きさであり、結晶度の悪い試料10及び試料11は約 $1\mu\text{m}$ 位の結晶が多く、これより小さい結晶も多数確認された。

Photo.7.5～Photo.7.8に今回合成した試料51、53、54のゼオライトY及び市販品Yの走査型電子顕微鏡観察写真を示す。これによると結晶は合成物、市

販品とも立方体状、八面体状を示しており、多少崩れているものもあるが、ゼオライトXと比較すると、その崩れ具合は少なかった。また結晶の大きさは、市販品が $1\mu\text{m}$ 以下の結晶が大半であったが、合成物は市販品の結晶より大きく $1\sim 2\mu\text{m}$ 位の結晶が多く確認された。

7.2 水熱処理について

7.2.1 ゼオライトX及びYの境界について

今回の合成物のうち、ゼオライトX及びゼオライトYが主成分として生成し、なおかつ格子定数が計算できたものに対して格子定数とSi/Al比のグラフをFig.7.7に示す。基礎となるグラフはD.W.Breck *et al.*(1968)により報告されたものである。これによるとSi/Al=約 $1.75\sim 1.85$ 付近に合成物が存在しない。また熱分析の結果からもSi/Al比が 1.75 以下の合成物はゼオライトX、 1.75 以上合成物はゼオライトYであると考えられる結果が出ている。よって徐冷酸処理スラグを出発物質として用いて今回合成されたゼオライトX及びゼオライトYの境界線はSi/Al= $1.75\sim 1.85$ の間に存在するものと考えられる。

7.2.2 合成条件

今回の合成実験のうち、出発物質のSi/Al= 9.5 にし、エージングを18時間、合成時間を12時間にして合成を行ったもののNaOH溶液濃度及び合成温度の違いによる生成物の変化のグラフを種結晶なしの系をFig.7.8、種結晶ありの系をFig.7.9に示す。

まずFig.7.8については、処理温度が高温になるにつれてゼオライトPの生成領域が広がっていることが確認される。また処理温度が 75°C 付近に低下すると急激にゼオライトが生成しない領域が広がっている。またこの系ではゼオライトXの生成領域は高濃度側にわずかに見られる程度であり、それほど広がらない。

一方、ゼオライトXを種結晶として用いた系のFig.7.9については、種結晶無しの系のFig.7.8と比較するとゼオライトYの生成領域が新たに出現した。またゼオライトPの生成領域は、約 30°C 高温側にシフトしていることが確認される。ゼオライトXの生成領域も低濃度側及び高温側にかなり広がっていることが確認される。ゼオライトが生成しない領域も、低温になっても広がりが小さいことが確認される。このことより、ゼオライトXを種結晶として加えることはゼオライトPの生成を抑制し、ゼオライトYを生成させることができるようになるだけでなく、ゼオライトXの生成領域を拡大させ、ゼ

オライトの生成しない領域を狭くすることができる。よってゼオライトXを種結晶として加え合成を行うことにより、ゼオライトYのみならずゼオライトXの生成速度を増加することができると考えられる。

7.3 まとめ

今回の徐冷酸処理スラグを出発物質として用いたゼオライトX及びゼオライトYを目標物質とする合成において、一連の合成実験の結果、得られたゼオライトXは単相であり、市販品との比較において比表面積、結晶度、脱水量、形態等の各性質がほとんど遜色のない合成物を得ることが出来た。一方、合成実験の結果得られたゼオライトYはわずかにゼオライトPを含んでおり、市販品との比較においては比表面積がやや狭いものの、結晶度は市販品よりも高く、脱水量、形態等の各性質ともほぼ満足のいく合成物を得ることが出来た。

また水熱処理については徐冷酸処理スラグとNaOH溶液のみから合成時間及び合成温度を適当に設定することにより単相のゼオライトXが生成することが確認された。一方、ゼオライトYの合成を目的とした系からはゼオライトXを種結晶として加えることにより、ゼオライトPの生成を抑制し、ゼオライトYを生成させることが出来ることが確認された。また、ゼオライトXの生成領域も広がっていることから、ゼオライトX及びゼオライトYの核生成を促進させ、ゼオライトXの迅速な合成にも使用できるのではないかと考えられる。

Table 7.1 Chemical compositions of commercial X, Y.

Element	Mole ratio	
	Commercial X	Commercial Y
Si	2.74	3.67
Na	2.22	1.33
Al	2.25	1.33
O	10	10
H ₂ O	5.46	5.94
Si/Al	1.22	2.76

Table 7.6 Langmuir surface areas of commercial Y, sample 10 and sample 53.

Reaction product	Langmuir surface area(m ² /g)
Commercial Y	926.9
Sample 10	891.6
Sample 53	799.7

Table7.2 XRD data of sample 9.

d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	hkl
14.430	100	1 1 1	2.657	25	6 6 4
8.829	31	2 2 0	2.614	12	9 3 1
7.532	22	3 1 1	2.544	7	8 4 4
5.730	43	3 3 1	2.398	16	6 6 6
4.800	14	5 1 1	2.246	6	7 7 5/11 11
4.410	25	4 4 0	2.203	13	8 8 0
4.213	5	5 3 1	2.177	10	11 3 1/13 11
3.943	13	6 2 0	2.113	9	11 3 3
3.803	60	5 3 3	2.077	6	8 8 4
3.762	13	6 2 2	1.947	6	12 4 2/8 8 6
3.601	5	4 4 4	1.923	7	10 8 2
3.490	6	5 5 1	1.862	5	9 7 7
3.332	54	6 4 2	1.822	5	13 3 3/9 9 5
3.245	7	7 3 1	1.784	7	13 5 1/11 7 5
3.046	15	7 3 3	1.762	10	10 10 0/14 2 0
2.938	28	6 6 0/8 2 2	1.621	4	2 6 1 4
2.878	59	5 5 5/7 5 1	1.599	11	11 11 1/13 7 5
2.786	26	8 4 0	1.571	4	11 9 7/1 9 13
2.736	9	7 5 3/9 1 1	1.548	4	3 5 1 5

Table7.3 XRD data of commercial X.

d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	hkl
14.453	100	1 1 1	2.547	6	8 4 4
8.838	32	2 2 0	2.448	4	8 6 2
7.538	24	3 1 1	2.403	13	6 6 6
5.734	41	3 3 1	2.253	6	7 7 5/11 1 1
4.807	12	5 1 1	2.207	11	8 8 0
4.416	23	4 4 0	2.182	10	11 3 1/13 1 1
4.227	6	5 3 1	2.118	9	11 3 3
3.948	12	6 2 0	2.082	5	8 8 4
3.810	59	5 3 3	1.951	6	12 4 2/8 8 6
3.765	13	6 2 2	1.927	7	10 8 2
3.604	5	4 4 4	1.881	4	12 4 4
3.494	5	5 5 1	1.866	5	9 7 7
3.337	54	6 4 2	1.826	4	13 3 3/9 9 5
3.251	6	7 3 1	1.787	6	13 5 1/11 7 5
3.050	13	7 3 3	1.765	8	10 10 0/14 2 0
2.944	24	6 6 0/8 2 2	1.719	10	11 9 3/3 9 1 1
2.883	57	5 5 5/7 5 1	1.626	4	2 6 1 4
2.792	26	8 4 0	1.601	10	11 11 1/13 7 5
2.740	8	7 5 3/9 1 1	1.576	5	11 9 7/1 9 1 3
2.661	26	8 4 0	1.559	3	16 0 0
2.617	11	9 3 1	1.552	4	3 5 1 5

Table7.4 XRD data of sample 51.

d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	hkl
14.430	100	1 1 1	2.529	6	8 4 4
8.794	32	2 2 0	2.432	4	8 6 2
7.487	22	3 1 1	2.383	15	6 6 6
7.178	5	zeolite P	2.232	6	7 7 5/11 1 1
5.697	55	3 3 1	2.189	11	8 8 0
5.064	4	4 2 2	2.164	8	9 7 1
4.774	21	5 1 1	2.123	4	10 6 0
4.386	32	4 4 0	2.101	9	11 3 3/9 7 3
4.184	5	5 3 1	2.064	6	8 8 4/12 0 0
3.923	15	6 2 0	2.043	4	un.
3.781	71	5 3 3	1.988	4	9 7 5
3.575	6	4 4 4	1.933	5	12 4 2/8 8 6
3.471	8	5 5 1	1.911	7	10 8 2
3.313	49	6 4 2	1.851	5	13 3 1/9 7 7
3.227	9	7 3 1	1.811	5	9 9 5
3.176	6	zeolite P	1.773	6	11 7 5
3.027	16	7 3 3	1.751	9	10 10 0/14 2 0
2.920	25	6 6 0/8 2 2	1.704	11	11 9 3
2.862	56	5 5 5/7 5 1	1.654	4	12 8 4
2.771	22	8 4 0	1.612	4	14 6 2
2.720	9	7 5 3/9 1 1	1.588	10	11 11 1
2.641	22	6 6 4	1.563	4	11 9 7
2.597	12	9 3 1			

un. unknown minerals

Table7.5 XRD data of commercial Y.

d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	hkl
14.107	100	1 1 1	2.512	4	8 4 4
8.665	21	2 2 0	2.412	5	8 6 2
7.394	15	3 1 1	2.368	14	6 6 6
6.142	3	4 0 0	2.226	5	7 7 5/11 1 1
5.633	57	3 3 1	2.175	9	8 8 0
5.012	3	4 2 2	2.150	6	9 7 1
4.731	28	5 1 1	2.107	4	10 6 0
4.346	43	4 4 0	2.088	8	11 3 3/9 7 3
4.151	4	5 1 1	2.051	8	8 8 4/12 0 0
3.887	13	6 2 0	1.977	4	9 7 5
3.750	65	5 3 3	1.922	5	12 4 2/8 8 6
3.549	6	4 4 4	1.900	5	10 8 2
3.444	11	5 5 1	1.840	5	13 3 1/9 7 7
3.286	43	6 4 2	1.815	3	12 6 2
3.202	13	7 3 1	1.800	6	9 9 5
3.073	4	un.	1.763	6	11 7 5
3.006	19	7 3 3	1.741	10	10 10 0/14 2 0
2.899	26	6 6 0/8 2 2	1.695	11	11 9 3
2.840	54	5 5 5/7 5 1	1.663	3	11 7 7
2.750	19	8 4 0	1.645	4	12 8 4
2.700	8	7 5 3/9 1 1	1.602	4	14 6 2
2.623	19	6 6 4	1.580	10	11 11 1
2.579	12	9 3 1	1.554	4	11 9 7

un. unknown minerals

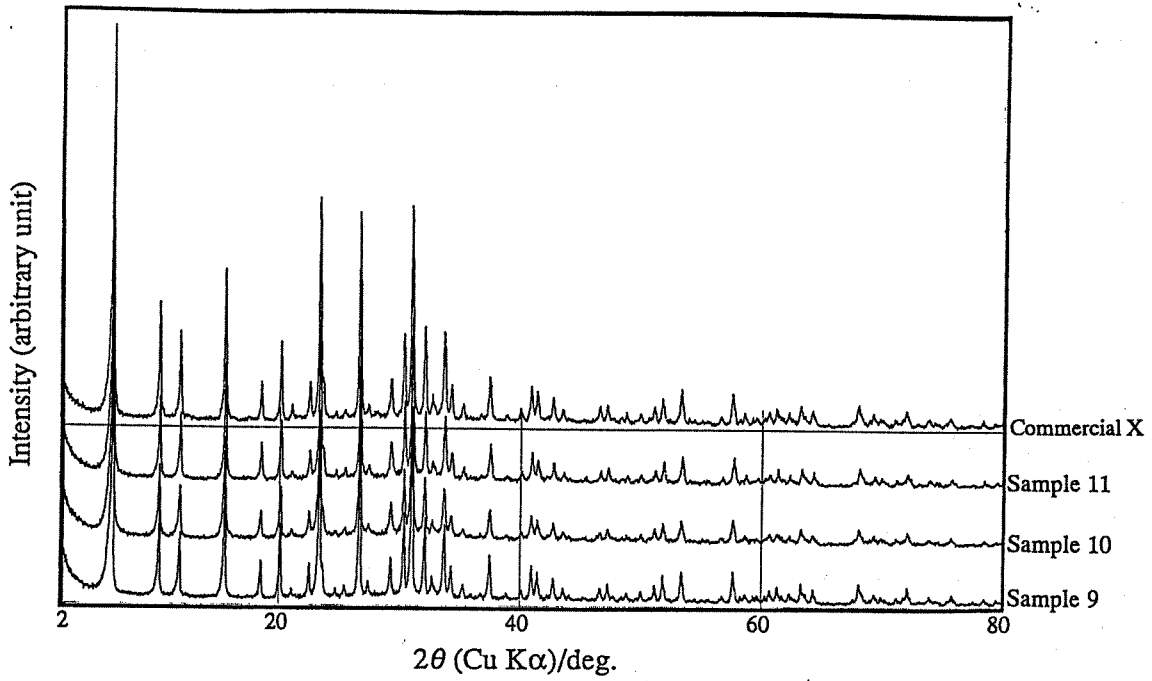


Fig.7.1 XRD patterns of commercial X, sample 9, sample 10 and sample11.

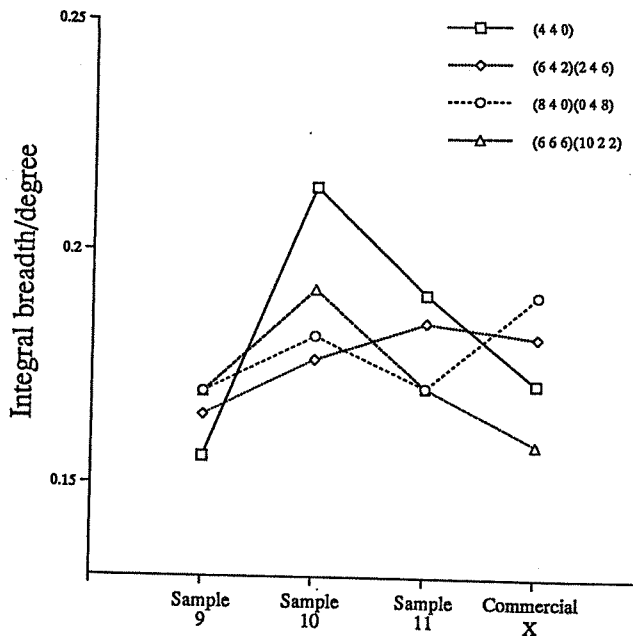


Fig.7.2 Integral breadths of commercial X, sample 9, sample 10 and sample11.

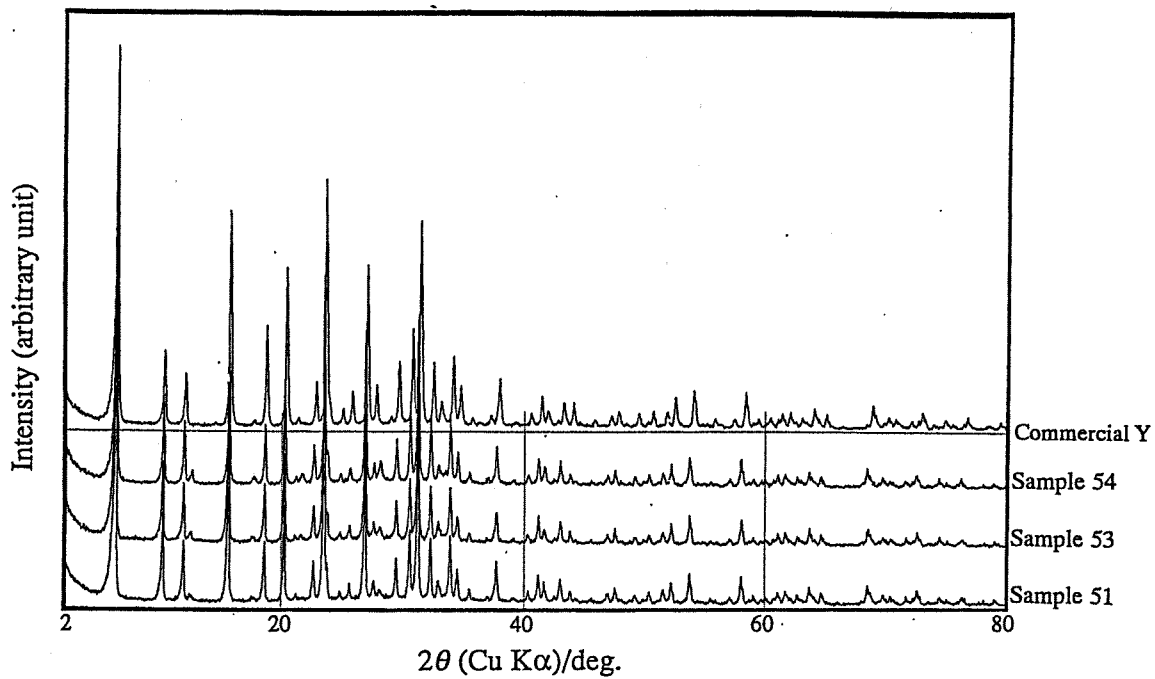


Fig.7.3 XRD patterns of commercial Y, sample 51, sample 53 and sample54.

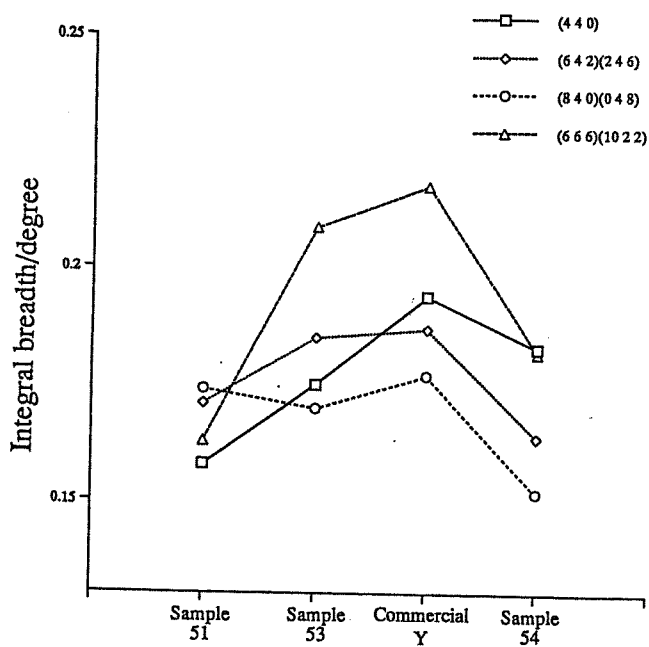


Fig.7.4 Integral breadths of commercial Y, sample 51, sample 53 and sample54.

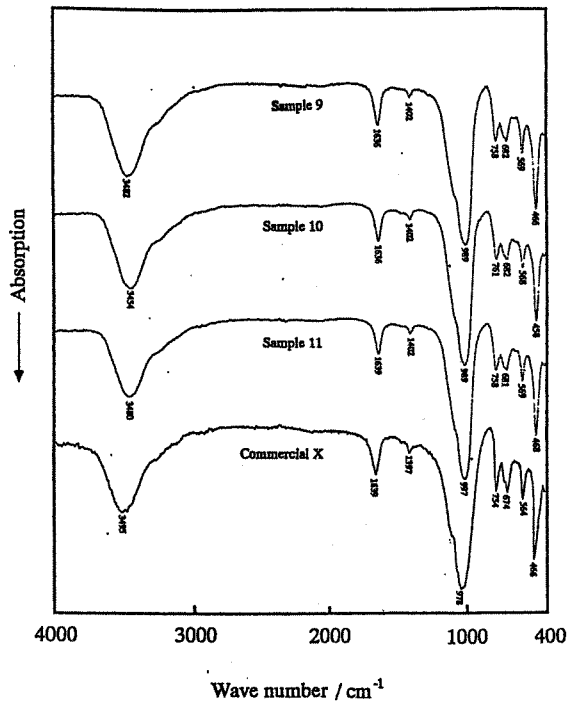


Fig.7.5 IR absorption spectra of commercial X, sample 9, sample 10 and sample 11.

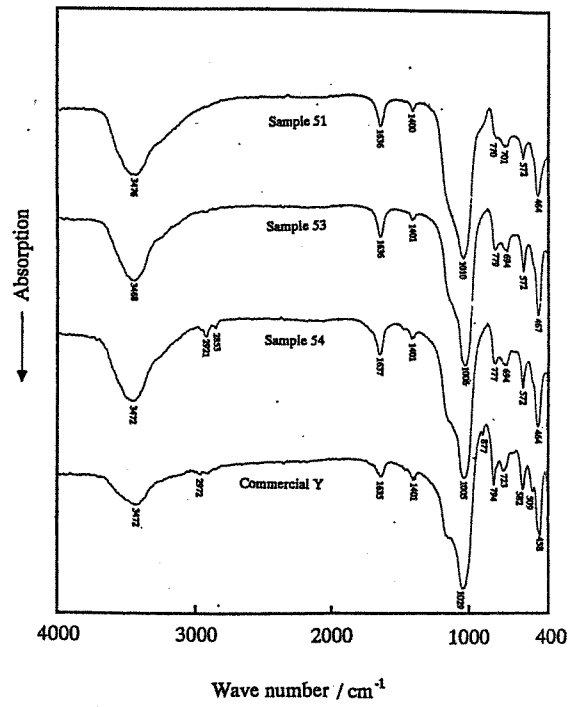


Fig.7.6 IR absorption spectra of commercial Y, sample 51, sample 53 and sample 54.

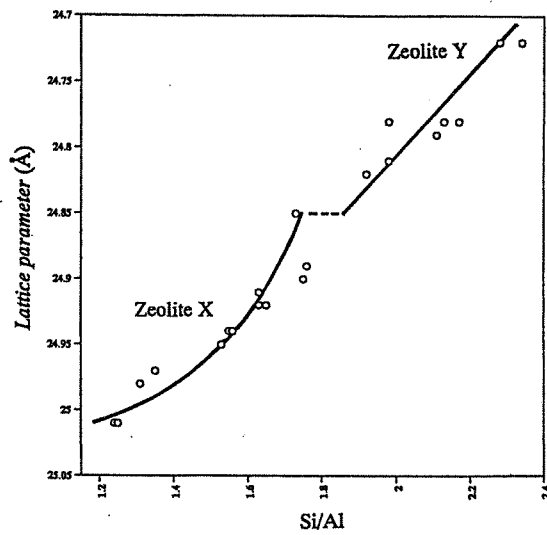


Fig.7.7 Lattice parameters of the reaction products as a function of Si/Al ratio.

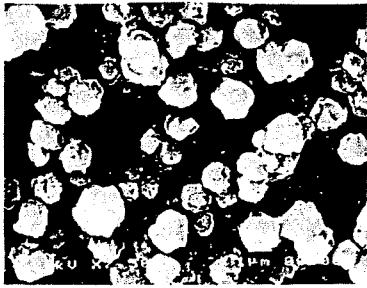


Photo.7.1 SEM image of sample 9.



Photo.7.2 SEM image of sample 10.

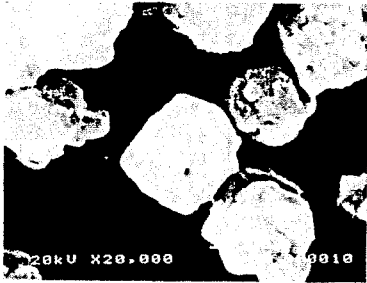


Photo.7.3 SEM image of sample 11.

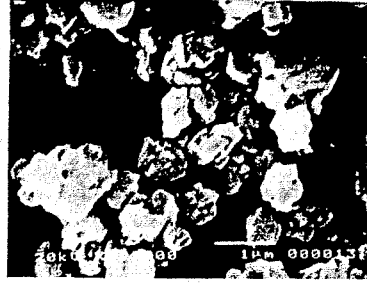
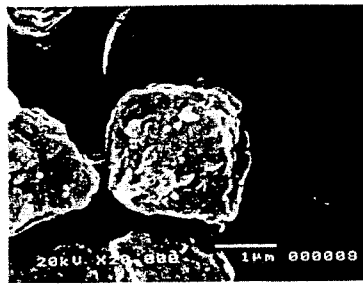


Photo.7.4 SEM image of commercial X.



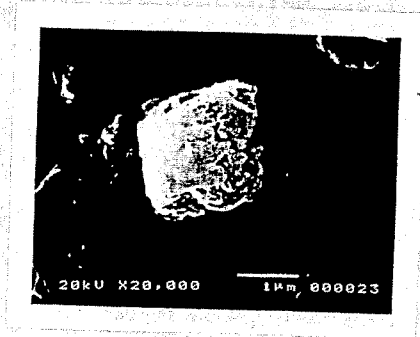
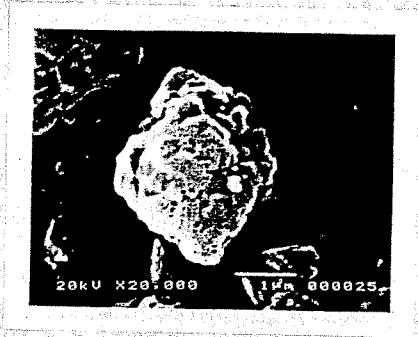
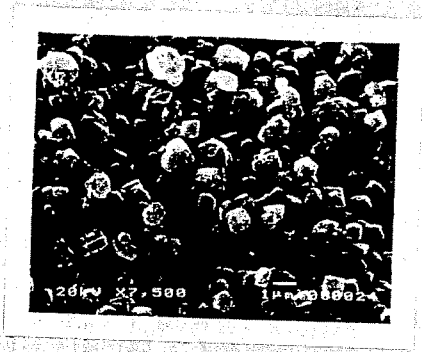


Photo.7.5 SEM image of sample 51.

Photo.7.6 SEM image of sample 53.

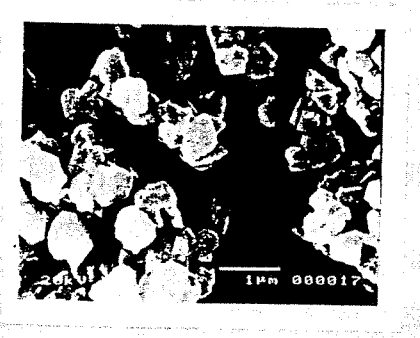
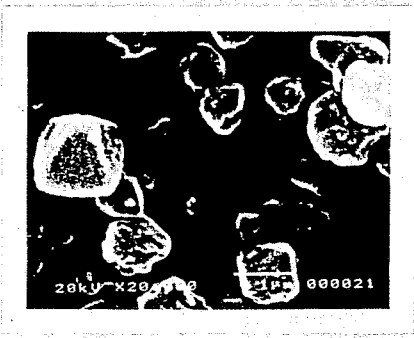
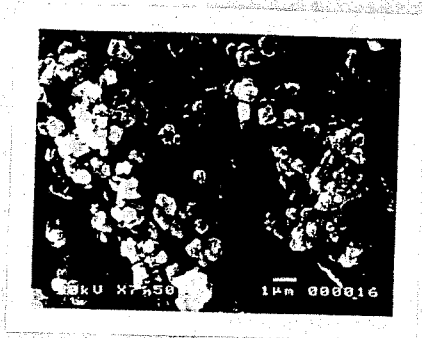
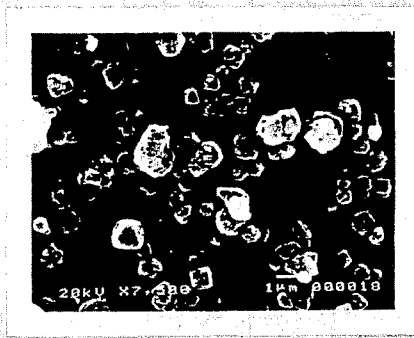


Photo.7.7 SEM image of sample 54.

Photo.7.8 SEM image of commercial Y.

8. マイクロ波水熱処理

8.1 マイクロ波処理

最近、マイクロ波加熱法が混合酸化物などの固体材料の合成に使われるようになってきた。特に、ゼオライトなどの合成に際しては、合成時間の短縮や生成物粒子の微細化などのマイクロ波照射効果が報告されている。

水熱合成の対象となる液体や固体中では、分子やイオンは自由回転が出来ないので、気体のように回転状態の遷移によるマイクロ波吸収で加熱されることは無い。固体や液体におけるマイクロ波の交流電場作用には伝導加熱と誘電加熱の2種類があり、主に加熱に使われるのは後者の効果である。液体または固体内の電気双極子はある時定数 τ をかけてその配列を変える。ここに電磁波が照射された時、もしその振動電場が τ よりもゆっくりと方向を変化する場合には、双極子は変化についていけないことになる。この場合、双極子が再配列するごとに微量のエネルギーが周囲に熱として伝わるが、この加熱効果は小さい。逆に、マイクロ波のようにその周波数、すなわち電場の正負の変化速度が τ と同程度の場合には、双極子の再配列は電場の変化より少し遅れておこり、固体はマイクロ波を吸収する。この吸収されたエネルギーが熱となる。この加熱過程は液体や固体の誘電率に左右され、これが双極子の配列の程度や吸収エネルギーの熱変換効率に関わる誘電損失を決定する。従って、固相合成にマイクロ波を利用するためには、反応系の中の少なくとも1つの物質がマイクロ波を吸収しなければならない。その点で、高いマイクロ波吸収体である水を用いる水熱合成には、マイクロ波照射は有効である。条件が合えば、固相反応の速度と、律速的拡散速度の両方の増加によって反応速度が加速されることになる。

本実験では、高炉スラグ中の結晶相の分解と、ゼオライトの水熱合成に、マイクロ波水熱処理法を用いた。

8.2 マイクロ波処理実験

本実験で行ったマイクロ波水熱処理には、PROLABO社製密閉型マイクロ波式湿式分解装置 MCS950 を用いた。反応容器にはプラスチック製ジャケットに内装したテフロン製専用容器 (内容積 80ml) を用い、マイクロ波照射の制御は反応容器の1つ (同時に12個が処理可能) に設置したセンサーにより測定された、容器内の水蒸気圧により行った。

8.3 脱 Si スラグと転炉スラグのマイクロ波照射酸処理

通常の塩酸処理により分解が困難であった脱 Si スラグ及び転炉スラグ (3章) について、マイクロ波照射を施した。100 mesh 以下に粉碎した脱 Si スラグは 1 g、転炉スラグは 0.2 g を秤量し、これを $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ または $12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の塩酸 20 ml 中に分散した。

この混合物溶液を入れた密閉容器内の水蒸気圧が 100 psi に保持されるようにマイクロ波を 1 時間照射した後、遠心分離 (3000 rpm, 15 min) により固液分離と蒸留水洗浄を行い、約 60°C で乾燥した。得られた塩酸処理物の X 線回折パターンを Fig. 8.1 及び 8.2 に示す。

マイクロ波照射塩酸処理物のX線回折パターンにおいて、脱 Si スラグの処理物には akermanite と grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$)、転炉スラグの処理物には akermanite と larnite が僅かに残存するものの、ほとんど非晶質化していることが分かる。脱 Si スラグについて、3章の塩酸処理物中に andadite の残存が認められたが、本スラグ試料中には高温生成鉱物の garnet 族として grossular と両方が含まれていたと推察している。

いずれにしても、通常の酸処理では分解が困難であった脱 Si スラグ及び転炉スラグの両方について、マイクロ波照射により短時間かつ高効率で分解処理が行われ、ゼオライト合成の出発物質となるアルミノケイ酸塩ゲルが生成されることが分かった。

8.4 ゼオライトのマイクロ波加熱水熱合成

徐冷酸処理スラグを出発物質に用いた水熱合成で、最も高結晶質のゼオライト X 単相が得られた条件について、外部加熱法とマイクロ波加熱法によるゼオライト生成の処理時間による変化を調べた。

出発物質として徐冷酸処理スラグ 340mg と $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 水溶液 12 ml を 80 ml のテフロン製ボトルに入れた。この混合物溶液をよく攪拌した後、ボトルごと超音波洗浄器に入れて出発物質を超音波により反応溶液中に分散させた後、専用のプラスチック製ジャケットに封入する。そして、振とう機を用いて 18 時間エージングを行った後、一方を 95°C に設定した電気乾燥機中に入れ、他方をマイクロ波加熱装置中にて 100 psi で 12 時間までの所定時間保持した。それぞれ所定時間処理して得られた合成物は、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のミリポアフィルム（富士写真フィルム（株）製）を用いて吸引ろ過して固液分離したのち、塩素イオンが検出されなくなるまで蒸留水による洗浄を行った。その後、電気乾燥機中で約 60°C で乾燥させた後、めのう乳鉢で適当な粒度まで粉砕し、X線回折測定に供した。

X線回折パターンから求めた、処理時間に対するゼオライト X 相の 111 反射強度 ($2\theta = \text{約 } 14.43^\circ$) の変化を Fig. 3 に示す。

処理時間 12 時間の各ゼオライト X の 111 反射強度を 100% とした場合、マイクロ波加熱法は外部加熱法に比較して、ゼオライト X 相の生成速度が有意に速いことが分かる。また、処理時間 12 時間後に得られたゼオライト X の結晶性がほとんど変わらなかったことから、同じ合成物を得る目的には、マイクロ波加熱法は合成時間を短縮するのに非常に効果的であることが示された。

現在、さらに各種鉄鋼スラグの酸処理物からの ZSM5 や MCM41 などの高機能性ゼオライトの水熱合成に、このマイクロ波加熱法を用いた実験が進行中である。また同時に、マイクロ波加熱の水熱処理は、粘土鉱物の合成、石炭灰や火山灰などの珪質物からのゼオライト合成にも効果的であることがわかっているため、実験を進めている。

今後この報告が、実際の鉄鋼スラグの処理と新規素材化プロセスの操業の新展開と発展に寄与できることを希望する。

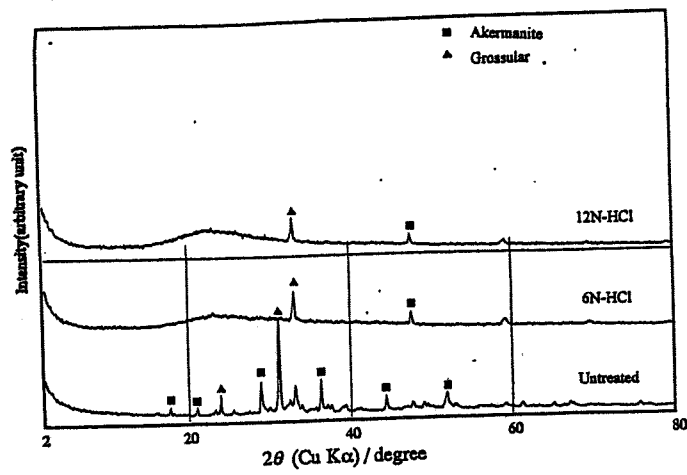


Fig.8.1 XRD patterns of disilified converter slags after the treatment with aqueous HCl of various concentrations by microwave heating method.

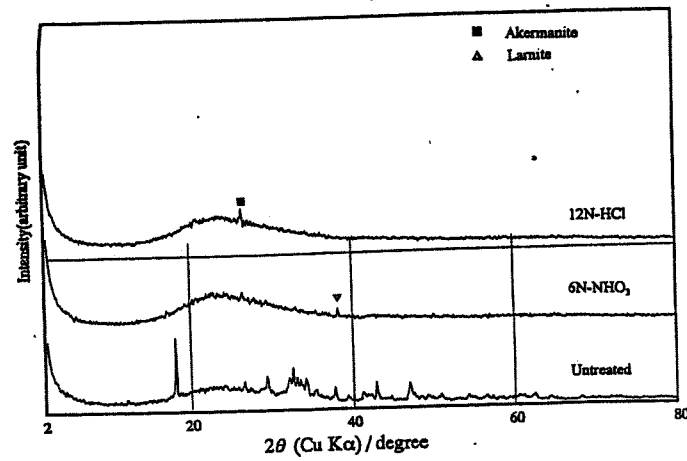


Fig.8.2 XRD patterns of converter slags after the treatment with aqueous HCl of various concentrations by microwave heating method.

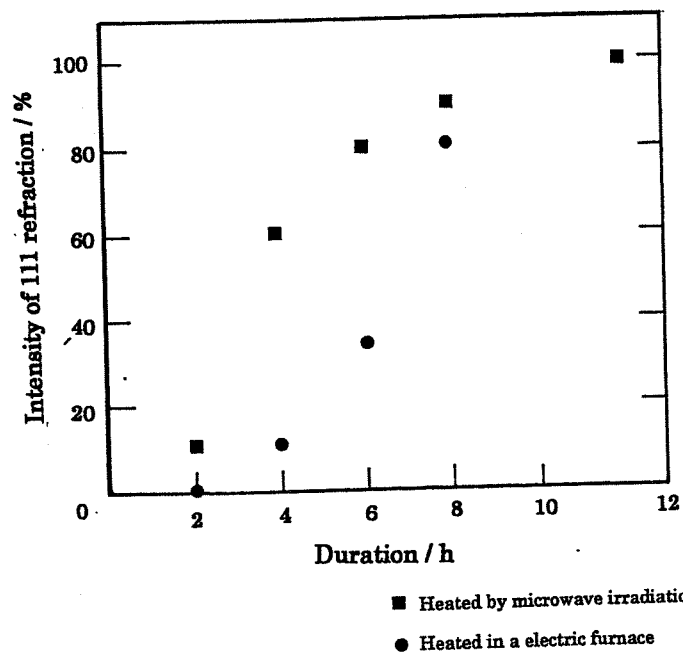


Fig.8.3 Intensities of 111 reflection for the zeolite X products as the function of duration times under hydrothermal reaction.

参考文献

- 有家潤二ら、ゼオライト、1, 2, 1-6 (1984)
井川一成、ゼオライト、6, 1, 2-9 (1989)
今福繁久、小川政英、ゼオライト、10, 1, 26-31 (1993)
大井浩、日本金属学会会報、22, 8, 695-701 (1983)
岡田真一ら、粘土科学、27, 1, 16-21 (1987)
奥村統ら、粘土科学、27, 1, 16-21 (1987)
加藤忠蔵、粘土科学、29, 3, 118-128 (1989)
木村俊夫、ゼオライト、12, 3, 83-90 (1995)
佐藤満夫、ゼオライト、12, 3, 77-81 (1995)
杉本健一郎、粘土科学、26, 2, 127-137 (1986)
高橋浩ら、“ゼオライトとその利用”、技報堂 (1967)
高橋浩、“最近のゼオライト技術と応用の進歩 総合資料集”、日本技術経済センター出版部 (1982)
富永博夫、“ゼオライトの科学と進歩”、講談社 (1987)
日本クリーンジャパンセンター編、“再資源化技術 (鉄系スラグ)”、日本クリーンジャパンセンター (1985)
日本鉄鋼連盟スラグ資源化委員会、鉄鋼界、32-46 (1980)
原伸宣、高橋浩、“ゼオライト基礎と応用”、講談社 (1975)
宮脇律郎、粘土科学、34, 1, 11-21 (1980)
柳田博明、武田俊二、化学工業、422-427 (1981)
Barrer R. M., “Hydrothermal Chemistry of Zeolites”, Academic Press, London (1982)
Breck D. W., “Zeolite Molecular Sieves”, John Wiley & Sons, New York (1974)
Klein C. and Hurlbut, Jr. C. S., “Manual of Mineralogy, 21st ed.”, John Wiley & Sons, New York (1993)
von Ballmoos R., “Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites”, Butterworth Scientific Limited (1984)
Smart L. and Moore E., “入門固体化学”、化学同人, 111-112 (1995)
Szostak R., “Molecular Sieves”, Van Nostrand Reinhold (1976)
Tsitsishvili G. V., et al., “Natural Zeolites”, Ellis Horwood Limited (1992)