

重金属吸着剤としてのゼオライト表面修飾パーライトの 合成と構造解析

笠井 誠¹、小林与生¹、東郷政一²、中平 敦^{2,3}

¹三井金属鉱業（株）、²大阪府立大学、³東北大学金属材料研究所附属産学官広域連携センター

【緒言】パーライトは真珠岩を主原料とし、それらを粉砕、加熱処理することで生産される発泡性ケイ酸アルミニウムの白色の粉体である。パーライトの結晶構造は非晶質（ガラス質）であり、軽量で耐熱性・耐火性・耐薬品性に優れるといった物理特性を持ち、軽量骨材や断熱材に用いられ、また粉砕品はろ過助剤として用いられている。これまでの研究で、パーライトの主成分が SiO_2 、 Al_2O_3 であることから、組成が似ておりイオン交換用途などに用いられる機能性材料であるゼオライトに着目し、パーライトからゼオライトの合成を検討してきた。現在、パーライトろ過助剤の表面にゼオライトを選択的に合成することでイオン交換能を持つハイブリッドなろ過助剤（ゼオライト表面修飾パーライト）の合成を検討し、新たな重金属吸着剤としての開発を進めている。本研究では、得られたゼオライト表面修飾パーライトの特性評価と構造解析について報告を行う。

【実験】ろ過助剤用パーライトにアルミン酸ナトリウムを加え、 Si/Al 比を 0.8 に調整し、1M の水酸化ナトリウム水溶液に加えた。24 時間室温下で攪拌を行い、オートクレーブに封入した。オートクレーブを電気炉に入れ、種々の温度で 72 時間保持した後に空冷した。得られた生成物は洗浄・ろ過し、 50°C で 24 時間乾燥させ試料を得た。得られた試料は XRD、SEM、TEM で評価を行った。更に、 Si の K 吸収端近傍の XAFS 測定をあいしンクロトン光センターの BL6N1 を用い、 Al の K 吸収端近傍の XAFS 測定を立命館大学 SR センターの BL-10 で測定を行った。各サンプルに Ni 、 Zn を吸着させた後に、 Ni 、 Zn の K 吸収端近傍の XAFS 測定を九州シンクロトン光研究センターの BL11 で測定を行った。

【結果および考察】図 1 に合成した試料の SEM 画像を示す。パーライトの表面に LTA 型のゼオライトが析出していることが確認された。また、TEM 観察の結果からも LTA 型ゼオライトはパーライト表面に付着しているのではなく、パーライトの表面から LTA 型ゼオライトが析出していることが明らかとなった。パーライト表面へのゼオライトの析出による Si 、 Al の局所構造変化、ならびにゼオライト表面修飾パーライトに吸着させた Ni 、 Zn の局所構造の解析結果について当日紹介する。

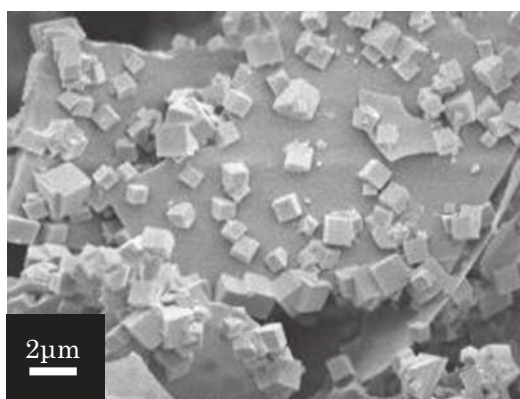


図 1 ゼオライト表面修飾パーライトの SEM 画像

【謝辞】本研究は国立研究開発法人科学技術振興機構 研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）の助成により実施した。

重金属吸着剤としての ゼオライト表面修飾パーライトの合成と構造解析

○笠井誠¹ 小林与生¹ 東郷政一² 中平敦^{2,3}

1. 三井金属鉱業株式会社
2. 大阪府立大学大学院 工学研究科
3. 東北大学金属材料研究所附属産学官広域連携センター

真珠岩（パーライト）とは

【採石所】



【真珠岩 岩石】



【語源】

パーライトは、ガラス質流紋岩の割れ口が、真珠のように光るので、ギリシャ語の『Perle』から名づけられた。
和名の真珠岩も、語源に合わせて漢字をあてている。

真珠岩の組成

SiO₂とAl₂O₃が全体の80%以上を占め、構造水（H₂O）を含むのが特長



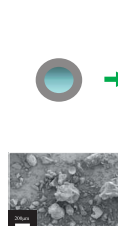
(Unit : %)

岩石名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	+H ₂ O
真珠岩	73.41	12.34	1.33	2.95	5.33	3.70
黒曜石	73.84	13.00	1.82	3.82	3.92	0.53
松脂岩	70.19	12.37	1.45	3.03	3.57	6.48

※構造水の含有量が2～5%だと真珠岩、2%以下は黒曜石、5%以上は松脂岩

真珠岩の発泡機構

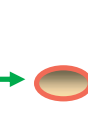
【パーライト精石】



岩石内部に構造水を持つ



加熱



加熱により表面が軟化状態になる



加熱

【パーライト発泡体】



ガス発生温度> ガラス軟化点の時に発泡（膨張）

真珠岩は内部に構造水を含っており、高温加熱によりその構造水が脱離してガスが発生。ガス発生温度がガラス軟化点以上であれば、発生したガスの圧力により発泡

パーライトの特徴

＜製造方法＞

【原石】



【精石】



【製品】



＜特徴＞

❖ 組成

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO
75.0%	14.0%	4.2%	3.5%	0.9%	0.1%

❖ 軽量

密度：0.05～0.25 g/L
(砂の1/10～1/20)

❖ 断熱性に優れる

熱伝導率 (λ) = 0.0424～0.062 W/m・K

❖ 耐火性に優れる

熔融温度1,200℃以上

❖ 耐薬品性に優れる

ガラス質のため化学的に極めて安定

❖ pH=7

❖ イオン交換特性は非常に低い

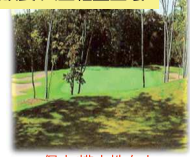
パーライトの用途

軽量骨材



外壁材の軽量化

土壌改良/人工軽量土壌



保水/排水性向上

断熱材

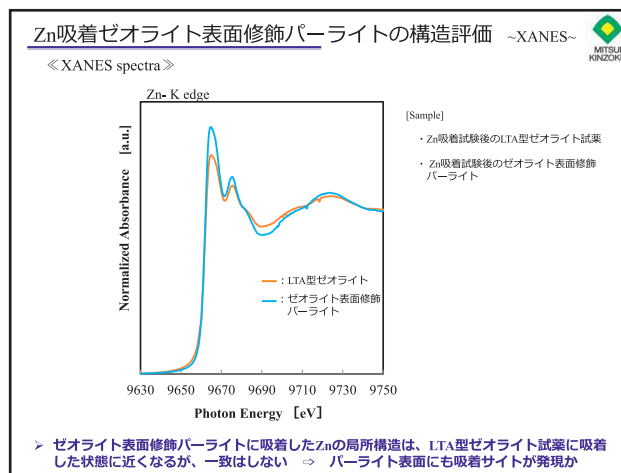
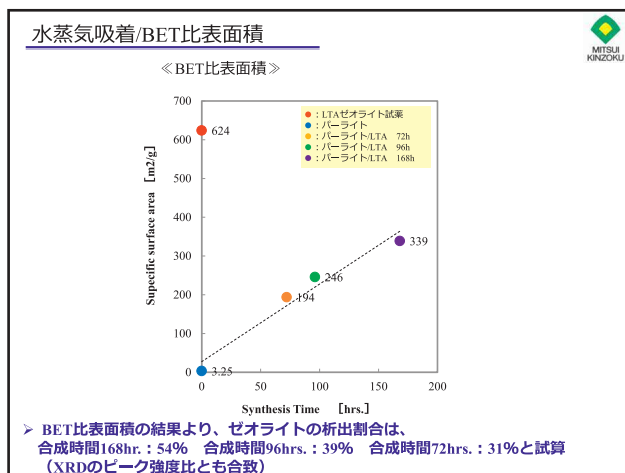
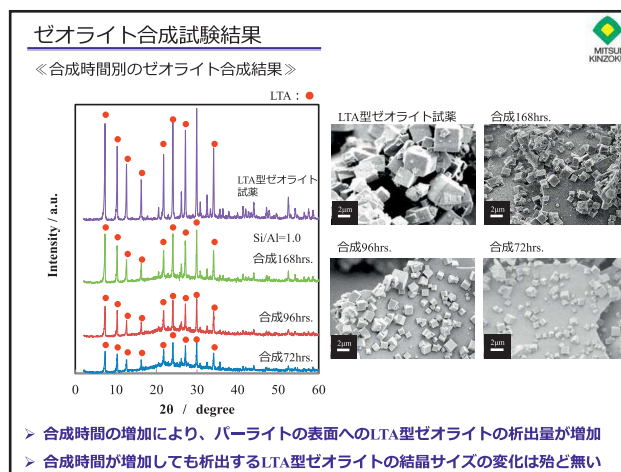
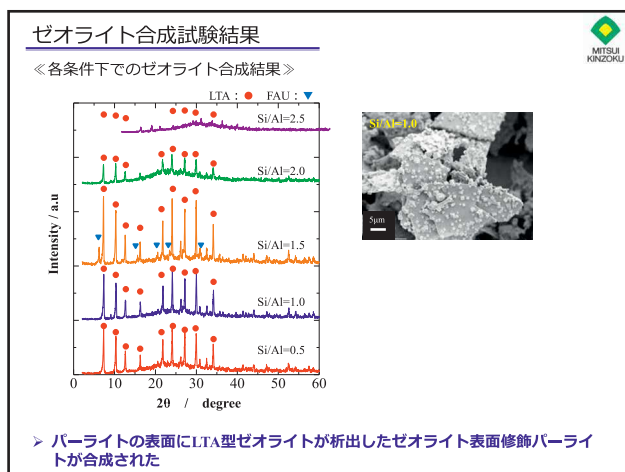
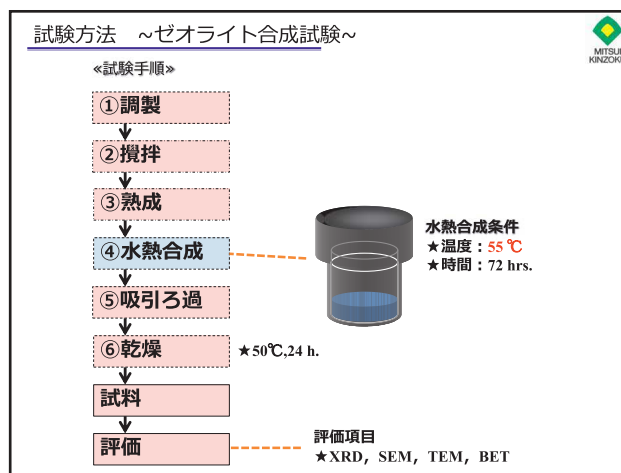
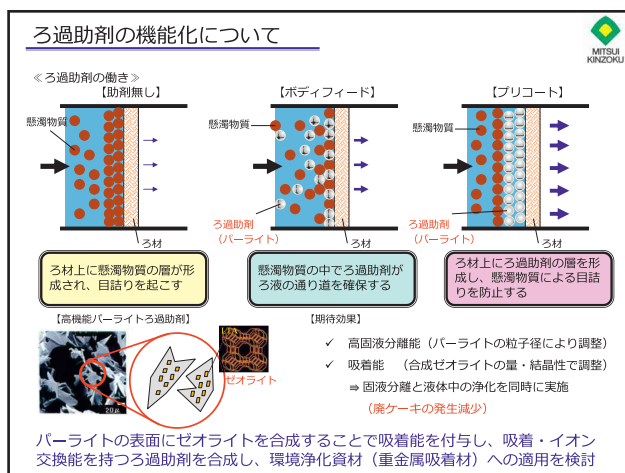


大型貯蔵タンク断熱材

ろ過助剤



透過率/清澄性向上



ゼオライト表面修飾パーライトの合成

- 水熱合成温度を55℃とし、Si/Al比=1.0程度に調整することで、パーライトの構造を維持したまま、表面にLTA型ゼオライト合成が可能
- 水熱合成時間の増加に伴い、パーライト表面に析出するLTA型ゼオライトの量は増加するが、結晶サイズに大きな変化は見られない

ゼオライト表面修飾パーライトの重金属吸着能評価

- 合成された表面修飾パーライトはZnの吸着能を有しており、XRDのピーク強度比で比較した際に、LTA型ゼオライト試薬よりも高い吸着能を確認

ゼオライト表面修飾パーライトの構造

- Siの局所構造は、Si-Oの4配位構造を持ち、パーライトからLTA型ゼオライト析出に伴う局所構造の変化を確認
- Alの局所構造は、Al-Oの4配位構造を持ち、LTA型ゼオライトの局所構造への変化を確認
- ゼオライト表面修飾パーライトは、表面に析出したゼオライトLTAと処理時に改質したパーライト表面にZnの吸着サイトが発現したと考えられる