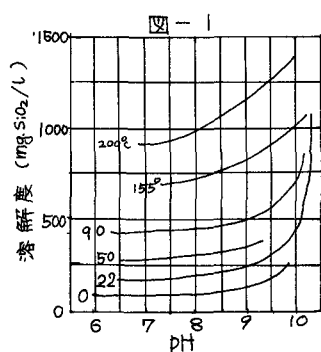
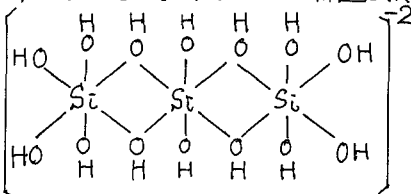


(1) 水中におけるケイ酸^{1,2)}

水中に溶解しているケイ酸類はケイ酸モノマー, $\text{Si}(\text{OH})_4$, としてかまたは pH が十分に高い時にはケイ酸イオン類, HSiO_3^- , SiO_3^{2-} 等, として存在していることが知られている。水中に溶解する $\text{Si}(\text{OH})_4$ の量は pH にほとんど無関係であり, アルカリの存在によってさらに多くのケイ酸類が溶出する。そこでケイ酸の溶解度は中性付近では pH にほとんど無関係であるが pH 9.0 付近をすぎるとアルカリ度の増大に伴ってケイ酸イオン類が増加し総溶解ケイ酸量をいちじるしく増す。この溶解平衡に完全に達することは難かしく, 測定を行う時の非溶解性粒子径等の要素が結果に影響してくるので測定法, 測定者によって溶解度に差が出てくる。図-1 は大蔵等³⁾の実験結果である。



相当量に溶解ケイ酸を含む系の pH を減ずると溶解度が減少し, その溶解度をこえた分のケイ酸イオンモノマー $\text{Si}(\text{OH})_4^{2-}$ は重合してポリマーイオンとなる。トリマーの構造は次のように考えられている。



このようにして出来たポリマーが無定形ケイ酸コロイドである。

(2) 活性ケイ酸の製造原理

次いで人為的に多量の無定形コロイドケイ酸をいわゆる活性ケ

イ酸として作る場合を考えてみる。活性ケイ酸と稱する場合の活性なる語は別に物理学, 化学上で厳密に定義されるものではなく, ただ単に凝集・フロック形成の進行を速め, 生成したフロックを安定に保つと云った補助能をアルミニウム, カルシウム等と共存して示すと考えてよい。原料として水ガラスを用い活性化剤と稱する適当な中和剤を用い pH を低下させケイ酸の溶解度を減じ無定形コロイドケイ酸を析出させる。析出したコロイドケイ酸の非常に新鮮なものは重合度が低く, 補助剤としてまだ充分の効果を奏していないので, そのまま一定時間静置してコロイド粒子の成長をはかる。この操作を熟成と稱する。この条件のまま長時間放置すると粒子群は二次的な凝集を生じ, セラチン状に固化し(ゲル化)分散コロイドケイ酸でなくなってしまう補助剤として用いなくなってしまうので適当な時期にさらにうすめて二次的凝集をしにくくしてしまわねばならない。このようにして出来た活性ケイ酸の使用液は非平衡系のものであるから性質の大きく変らぬ短時間内に使用し切るようにしなければならない。これらの製造過程中最もデリケートな点はゲル化をおこさぬ以前に, 出来るだけ早く重合を進め大径のコロイド粒子を作る操作である。

これらの諸点について考えられるすべての組合わせに対して実験を行うことは非常に大きな労力と時間を費すことであるから, ある手頃で最適点を定めるようなことが出来れば好都合である。そこで以下に硫酸を活性化剤として用いる場合について著者が行った最適条件を求める方法, 手頃についてのべてみたい。問題となる条件は原料の水ガラスの性質, 活性化(中和)の条件, 熟成の時間, 稀釈条件などである。

(3) 原料とする水ガラスの種類

JIS K 1408 (1950) によって1号から4号までの水ガラスが主成分である Na_2O と SiO_2 の量と比率によって分類されている。活性化のための中和を行うには Na_2O の割合の少ないものほど活性化剤を要さずまた中和によって生ずる塩が少く2次的凝集(ゲル化)を生じがたくなるので有利であり、この点からは号数の大きなものほど原料として適している。ただ市販に4号品がほとんどないため入手の容易さを考えると使用量のあまり多くない折は3号を用いざるをえないので、今日では3号が標準的原料として一般に用いられている。

(4) 活性化(中和)の条件

次いで活性化剤(ここでは稀硫酸)を用いて水ガラスのアルカリ度を中和し、ケイ酸の溶解度を下げてコロイドを析出させる操作に入るのであるが、この場合問題となるのは中和終点の pH と SiO_2 の濃度である。図-1 に示されるように常温では pH 9 以下でほとんど一定の低い溶解度に達するので、溶解度を低下させる点からは操作の余裕を見て pH を 8.5 位まで下げれば充分であろうと考えられる。この場合の SiO_2 の濃度はどの位であればよいかと云ったことは析出した重合コロイドケイ酸が重合・解重合の複雑な過程を経てゲル化して行く条件を考えて行かねばならない。^{5,6,7,8)} 弱アルカリ性ではケイ酸モノマーは非常に速く重合し消失して行くことが知られている。⁹⁾ またこの際新しく生成したばかりの重合ケイ酸の主なものとはトリマーであろうと推定されている。¹⁾ 更に時間の経過と共に重合度が大きくなり粒子が成長して行くがこのためには一旦生成した粒子の一部が解重合して別の重合粒子に合体し成長してゆくと考えられる。この段階が熟成(Aging)と云われるものである。大蔵等は¹⁰⁾ この現象が弱アルカリ側で良好に進行することを明らかにした。³⁾ このことは重合が図-2 に示すような OH を結合子としていることから溶解度の充分下った領域で pH の高い側が有利であることは容易に推論される。ただ次にのべるように溶液条件が重合粒子の生長状態に対して適当でないとき初期重合粒子群が2次的な凝集を生じその結果ゲル化して活性を失うに至る。

1: 3.3 (JIS 3号相当品) のケイ酸ソーダを種々の濃度で硫酸で中和し、ゲル化に要する時間と pH の関係を求めたものが図-3 である。この図から明らかなように濃度が低ければ低いほどゲル化

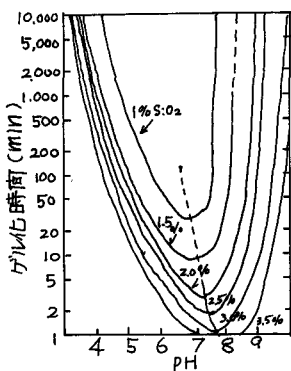


図-3

に要する時間は長く、また同一濃度では中性から微アルカリ性の奥に最短ゲル化時間があらわれてくる。そこで活性化中和の際には熟成に要する時間(後述)内でゲル化を絶対に生じない SiO_2 濃度まで惹めてやる必要が出てくる。活性化を行うために pH 8.5 まで中和したとすると熟成時間を1時間とすれば SiO_2 濃度が 2.5%, 2時間とすれば 2.0% がゲル化を生じないぎりぎりの限界となる。図-3 に示したゲル化に要する時間の目盛は対数であるから、同一 pH において濃度を若干下げることによってゲル化に要する時間をいちじるしく長くすることが出来る。例えば pH 8.5 で SiO_2 濃度を 1.5% とすればゲル化に要する時間は数ヶ月にもなり(空気中の炭酸ガスによる中和作用で実際には pH が低下しそんなに長時間は保存出来ない)実用上十分に安全である。

このようにゲル化を生ずる点が活性ケイ酸の調整に影響し、特にゲル化に至る時間が pH によって

大きく変化することが活性化の条件をある狭い範囲にかぎる原因となっている。

前述のように重合の進行に対してはケイ酸の重合度を十分に減ずる範囲内での高い pH が結合に必要な OH を十分に与えてコロイドケイ酸の生成を良好に進めているが、この理由は図-4 に示すようにコロイドの界面電位は負側で可成り高く、前報で述べた稀塩溶液中での臨界値と考えられる十数ミリボルト程度（泳動度で $1 \mu/\text{sec}/v/\text{cm}$ 強）より上であるため相互に反撥し合つて2次的凝集を生じないために個別粒子としての重合が、多分既成粒子の上へ解重合したケイ酸（もしくは重合度の低いケイ酸）が凝縮（Condense）する形で進行するものと考えられる。

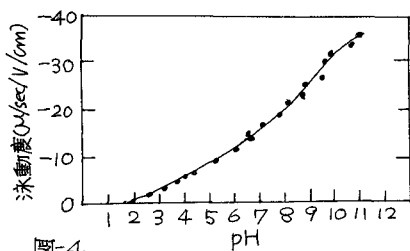


図-4

図-4に示した測定例は SiO_2 濃度0.75%の場合でこれによると臨界 pH は6.5前後であろうかと推定される。この点は図-3の各 SiO_2 濃度における最短のゲル化に至る時間を与える pH の SiO_2 濃度0.75%への外挿位にほぼ一致する。ゲル化の場合もコロイド粒子として重合する場合もその結合はほぼ同じ構造によるものと考えられるから、OH

イオンの不足は例え界面電位が臨界値内にあつてもゲル組織の発達を悪くするため、凝集臨界点を僅か下廻つた高 pH 側の点に最も速いゲル化が生ずると推論される。 SiO_2 0.75%が各濃度での最少ゲル化時間の pH 外挿点にあること、および共存する Na_2O 濃度が高ければ当然同一 pH における界面電位が小さくなることから、各濃度における最短ゲル化点も上述の2条件の合致する点であることが予想される。つまり高濃度（ Na_2O のような共存物濃度も高くなる）におけるゲル化最短時間を示す pH はアルカリ側へと動いて行き、3%以上ではその所要時間は0となる。これと同じような理由で、 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ の比の高いケイ酸ソーダ（号数の低いもの）を原料とした場合、また共存イオン強度の大きな活性化剤を用いた場合にも最短ゲル化を生ずる pH は高い側に動き、活性化、熟成操作を良好に行いうる pH 幅を減少すると思われる。

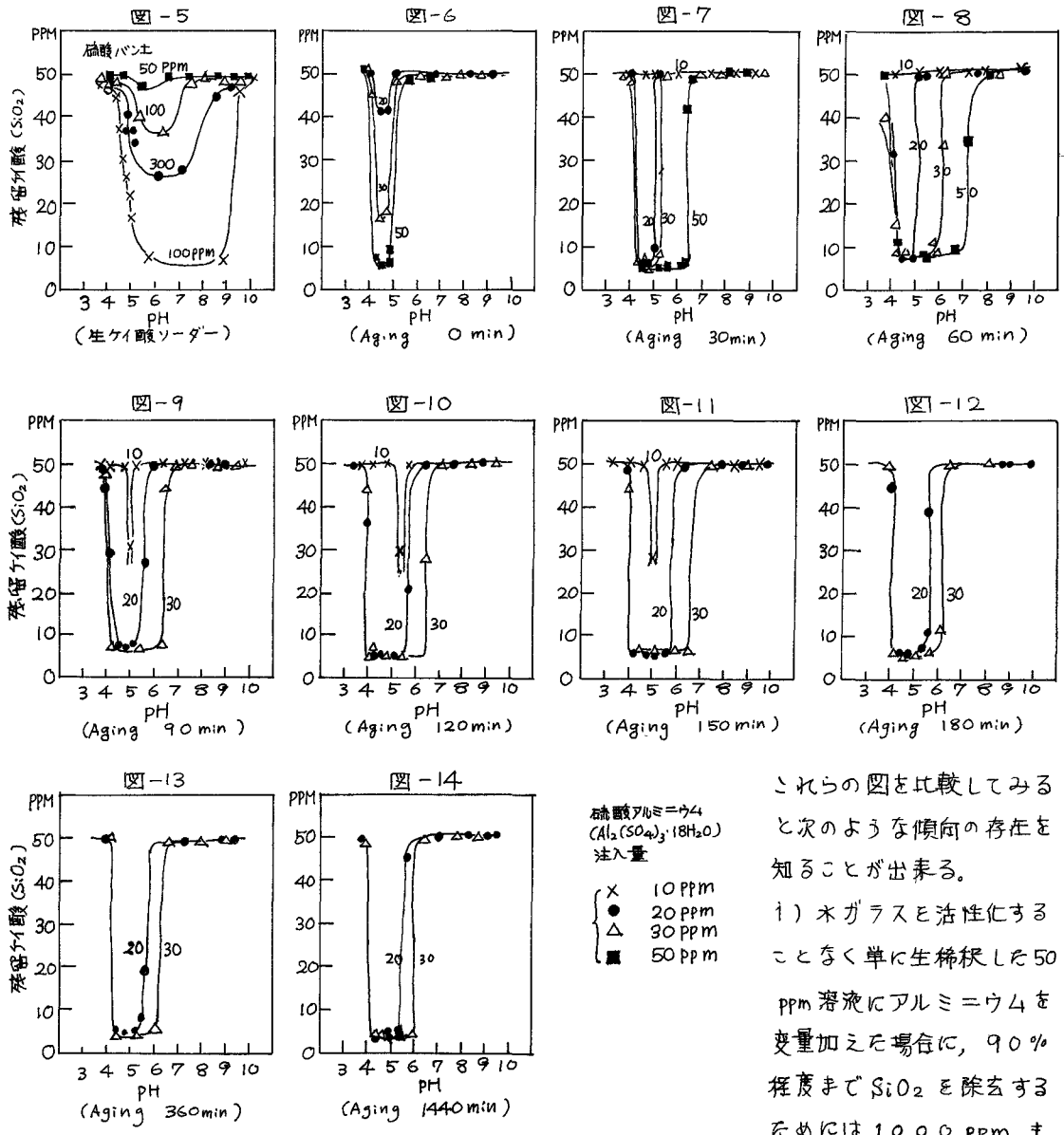
中和濃度を定める際には珪酸ソーダの種類、使用する活性化剤の種類に対応して、図-3、4のような曲線を予め描いておくことによって容易に調整条件を設定しうるであろう。

(5) 熟成 (Aging) の時間

活性化剤によって中和された直後の重合ケイ酸の重合度は低く、そのままでは凝集・フロック形成補助剤としての効果は非常に小さい。補助剤としての有効性、いわゆる活性について種々の考え方があり、アルミニウム等の加水分解した金属水酸化物の正コロイドに対し出来るだけ少量で荷電中和をはたすようなものが高い活性とする考え方もあるがフロック形成の際の活性ケイ酸の作用を考えると分散コロイドとして存在している大至のものほど有効であると考えの方が妥当である。このように考えると熟成は各条件下で初期重合ケイ酸粒子群が重合、解重合の複雑な過程を経て実用上の最大成長平衡状態に達する時が終了点と考えることが出来る。

重合コロイド粒子の成長を追跡する場合に、後藤によって提案された酸性条件下において NaF の溶解下で重合ケイ酸を溶解させ、モノケイ酸が時間と共に増加して行く割合を用いて粒径の大小を推定する溶解速度法⁽¹⁴⁾、一定条件下で加水分解した特性既知の金属水酸化物コロイドと凝集反応を生じさせてそのパターンの変化から平衡点を求める等の方法がある。図-5~14は後者による実験結果

である。 活性化条件は 1 : 3.3 ケイ酸ソーダーを SiO_2 濃度 1.5 % で pH 8.5 まで硫酸で中和し熱成を種々の時間行い 0.5 % に稀釈したものである。このゾルを SiO_2 で 50 ppm になるように稀め 0.1N HCl または NaOH をあらかじめ変量加之所定量の硫酸アルミニウムを添加し、種々の pH 条件下でジャーテストを行い上澄水中の総ケイ酸量を測定したものが図-6~14である。図-5は活性化しない生ケイ酸ソーダを同杯の方法で凝集させたものである。



これらの図を比較してみると次のような傾向の存在を知ることが出来る。

i) 水ガラスを活性化することなく単に生稀釈した 50 ppm 溶液にアルミニウムを変量加えた場合に、90 % 程度まで SiO_2 を除去するためには 1000 ppm 毛

の硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ を要し、これは重合ケイ酸を除去する場合の 200~300 倍にも達する。 ii) アルミニウムが加水分解を生じた重合体となる前の pH 4.0 以下の領域ではいかなる場合もケイ酸の除去が見られなかった。このことは活性ケイ酸の凝集への効果は重合ケイ酸の真コロイドと重合アルミニウムの相互作用であることを示す。 iii) アルミニウムの注入量の少ないうちはアルミニ

ウムの加水分解物群が最も大きな負荷電中和能力を示し、ケイ酸ゾルの荷電の低い pH 4.5~5.0 附近に凝集域があり、アルミニウム量の増大と共に低 pH 側 (pH 4.0 まで) および高 pH 側に凝集 pH 領域が広がって行く。iv) 熟成時間を異にする場合のアルミニウムの昇添加量の場合は、低 pH 側では除去最少 pH 4.0 に $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 量 20 ppm 以上の場合は熟成 30 分で達し以後変化しないが、高 pH 側では 1.5 時間程度まで広がって行く。硫酸アルミニウム 30 ppm の例をみると熟成時間 1 時間で pH 6.0, 1.5 時間で 6.5, 後 2.5 時間までそのまま 3 時間をすぎる頃から若干の減少を見せる。これらのことから、もしコロイドケイ酸が 3 次元的にほぼ均質な粒子であって、外部にあらわれる総荷電量が粒径によってのみ支配される比表面積の関数であるとするると約 1.5 時間で最大成長に達するものと推定される。

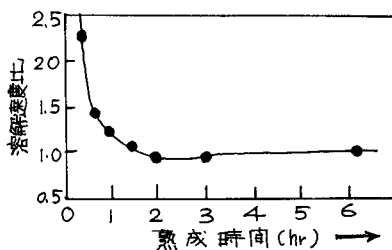
上述の方法による実験の場合、各実験のアルミニウム加水分解物のコロイドの性質が同じであったとしても、重合ケイ酸が熟成によって構造を変えてしまうことにより、総荷電量の減少が真コロイド表面積の減少よりもむしろ表面の性質の変化によるものであったとすれば上のような結論は下しえない。そこで溶解速度を測定する後藤の方法¹⁴⁾により各熟成時間の場合のコロイド粒子の大きさの変化を追ってみた。使用した重合ケイ酸の溶解条件は表のようである。

NaF	F ⁻ として 150 mg/l
HCl	0.12 N
温度	25° C
重合ケイ酸濃度	20 mg

溶解速度は次のようにして求められる。

$$\text{溶解速度} = \frac{\text{モノマーの増加速度 (mg SiO}_2\text{/l/min)}}{\text{最初の重合ケイ酸濃度 (mg SiO}_2\text{/l)}}$$

図-15は横軸に熟成時間、縦軸に 6 時間熟成した重合ケイ酸の溶解速度に対する各熟成時間の時の溶解速度の比をとったものである。これによると、熟成過程にある重合ケイ酸は 2 時間で最小溶解速度 (最小比表面積) を持つ最大粒径に達し、以後若干減少することを示している。これはアルミニウム添加による実験とほぼ等しい結論を示すもので前述の推論を裏付けるものである。ただアルミニウム添加実験の場合は 1.5 時間、溶解速度測定の場合は 2 時間と最大粒径に至ると推定される時間が異っている。このことが 3 時間を過ぎて粒径が小さくなってくる現象と何等



かの関係を持っているとすれば、若干の表面の性質の変化の効果によるものかも知れない。この点については更に検討を要する。

両者の結果を総合してみると 1.5 ~ 2 時間を熟成時間とすれば実用上差支えがないと思われる。

(6) 稀釈

熟成が終了した活性ケイ酸は図-3を参照して使用予定時間内でゲル化しない安定な最大濃度に稀釈する。稀釈によって平衡条件が変化し粒径が時間と共に減少して行くので、出来るだけ高い濃度に保つ方がよいと考えられる。

以上、系統的に活性ケイ酸の硫酸法による調整条件について検討したところ、Baylis が 1937 年に発表した方法の正確さを筋道を立てて裏附けた形となった。改めて Baylis の業績に敬意を表する

と共に、同様の方法論によって系統的に扱って行くことによって、未だ常法の得られていない種々の活性化法に対する最適条件を求めうるであろうことが明らかとなった。

参 考 文 献

1. Iler, R.K. , The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Cornell Univ. Press. 1955
2. Vail, J.G. , Soluble Silicates, Volume 2 , Reinhold Publishing Corp.
3. Okura, T., et al, Fundamentals in the Use of Activated Silica in Water Purification, Memoirs of Faculty of Engineering, Hokkaido Univ., Vol. XI, No. 1, March 1960
4. Baylis, J.R, Silicate as Aids to Coagulation, Jour. of American Water Works Association, vol 29, p 1355, 1937
5. Okamoto, et al, Properties of Silica in Water, Geochimica et Cosmochimica Acta, 1957, vol 12, Pergamon press.
6. Goto, K., Effect of pH on polymerization of Silicic Acid, Jour. of Physical Chemistry, vol 60, p 1007, 1956.
7. Okura, T., et al, State of Aggregation of Primary particles in Colloidal Silica
8. 後藤, 小松, 活性珪酸とその性質, 水処理技術, vol 2, No 10, 1961
9. Merrill, R.C, Spencer, R.W., Gelation of Sodium Silicate, Jour. of Physical and Colloid Chemistry, Vol 54, No 6, June, 1960
10. 丹保憲仁, 水処理における凝集機構の基礎的研究 (I), 水道協会雑誌, 361号, 第39.10
11. 丹保憲仁, 水処理における凝集機構の基礎的研究 (II), 水道協会雑誌, 365号, 第40.2
12. 丹保憲仁, Philadelphia Quartz Co. 研究所での講演, 1963. 1.
13. 武田福隆, 活性珪酸による凝集について, 工業用水 87号, 第40.12
14. Goto, K., Estimation of Specific Surface Area of particles in Colloidal Silica Sols from the Rate of Dissolution, Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol 31, No 8, 1958