

イオン交換樹脂溶解法による高濃度ケイ酸水溶液の調製

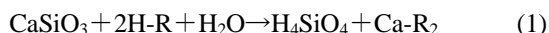
Preparation of high-concentrated silicic acid by ion-exchange resin dissolution method

○渡邊 廉¹, 遠山岳史²
Ren Watanabe¹, Takeshi Toyama²

Abstract: Silica has heat-resistant and insoluble in acid solutions, and plays an important role in various fields such as glass and ceramics. Among them, water glass (sodium silicate) and tetraethoxysilane (TEOS), are used as soluble silica. However, it is difficult to use in the field of inorganic chemistry. If silicic acid (H_4SiO_4) in which silica is dissolved in water can be produced, it is expected to be applied to various field of inorganic chemical synthesis. Therefore, we focused on the ion-exchange resin dissolution method (H-R method), which does not require a large amount of chemicals and can dissolve insoluble compounds in a simple process. In this study, we investigated a simple method of immersing an ion-exchange resin in a calcium silicate ($CaSiO_3$) suspension. As a result, it was confirmed that the solubility and dissolution rate were increased with increasing temperature, and it was possible to prepare a silicic acid solution of H_4SiO_4 exceeding 600 ppm.

1. 緒言:

二酸化ケイ素（シリカ）は地殻を構成する主要な成分であり、水や酸に不溶で、耐熱性、絶縁体性、吸着性、吸油性、高白色度、安価といった特性を持つため、古くは岩石そのものを土木や建築に、最近では様々な機能を付与したガラス・セラミックスを IT 技術を支える光ファイバーやクォーツ（水晶発振子）などとして、幅広く利用されている。一方、可溶性二酸化ケイ素としては、シリカを水酸化ナトリウムで可溶化した水ガラスや、テトラエトキシシラン（TEOS）などが挙げられるが、前者は Na^+ イオンを多量に含み粘性が高いこと、後者は有機物であり水に溶解しにくい、などのデメリットがある。一般的に無機ケイ酸塩化合物の合成には、シリカを出発原料とした乾式合成が用いられているが、他のイオンを含まないケイ酸水溶液（ H_4SiO_4 ）が調製できれば、無機化合物の液相合成に利用可能であると考えられる。そこで、演者らはイオン交換樹脂溶解法（H-R 法）に注目した。H-R 法とは酸やアルカリなどの溶解剤を用いず、イオン交換樹脂とのイオン交換反応によって難溶性物質を溶解する方法である。難溶性物質においても懸濁液中では溶解度積から推算できる微量なイオンが溶出しており、わずかに溶出した陽イオンとイオン交換樹脂がイオン交換反応を起こし、溶解平衡が溶解する方向に傾くので、難溶性物質を徐々に溶解することができる。また、溶出した金属陽イオンはイオン交換反応により除去されるため、不純物の混入が少なく、イオン交換樹脂を水中に浸漬するだけの簡便なプロセスであり、多量の薬品を必要としない、などの利点がある²⁾³⁾。このことから、H-R 法により難溶性のケイ酸カルシウム（ $CaSiO_3$ ）を溶解すれば、 $CaSiO_3$ から溶出した Ca^{2+} イオンがイオン交換樹脂とのイオン交換反応によって除去されることで、 SiO_4^{4-} イオンのみを含むケイ酸水溶液（ H_4SiO_4 ）を調製できると考えられる ((1)式)。そこで、本研究では簡便な H-R 法による高濃度 H_4SiO_4 水溶液の作製を目的として、イオン交換樹脂を用いた $CaSiO_3$ からの H_4SiO_4 水溶液の作製条件について検討を行った。



2. 実験方法:

$CaSiO_3$ を純水 250 cm³ 中に 0.002 mass% となるよう添加し、コンディショニング済みの強酸性陽イオン交換樹脂（アンバーライト IR120B）5~15 g を懸濁液に投入し、室温~80°C で 1 時間攪拌・溶解させた後、ろ過することで投入したイオン交換樹脂を分離させ、目的となる H_4SiO_4 水溶液を得た。なお、得られた溶液の化学分析は誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP）により行い、反応中の経時変化は pH 測定および電気伝導度測定により検討を行った。

1 : 日大理工・院（前）・応化, 2 : 日大理工・教員・応化

3. 結果と考察：

CaSiO₃ 懸濁液にイオン交換樹脂を添加したところ、イオン交換樹脂を添加することで白濁した懸濁液は透明になり、粉末が溶解しているのがわかる。さらに、電気伝導度および pH 測定を行ったところ、イオン交換樹脂無添加では電気伝導度および pH はほとんど変化しないが、イオン交換樹脂を添加することで電気伝導度および pH の上昇がみられ、CaSiO₃ の溶解が認められた。そこで、イオン交換樹脂による CaSiO₃ の溶解特性について検討するために SiO₄⁴⁻ と Ca²⁺ の溶出挙動について検討を行った結果を図 1 に示す。SiO₄⁴⁻ の溶出量は時間の経過とともに増加しており、CaSiO₃ が H-R 法により溶解していることが確認された。また、SiO₄⁴⁻ 濃度は 30 分ほどで一定となり、最大 590 ppm を示した。一方、Ca²⁺ イオンは SiO₄⁴⁻ とは異なり時間が経過しても濃度は増大せず、60 分後には 1.9 ppm となり、溶出した Ca²⁺ イオンはイオン交換樹脂によって除去されていることが確認された。

つぎに、CaSiO₃ の溶解に及ぼす温度の影響について検討を行った結果を図 2 に示す。CaSiO₃ はいずれの温度においても溶解し、時間の経過に伴い SiO₄⁴⁻ 濃度は高くなる傾向を示し、1 時間程度で一定となった。また、溶解温度が高いほど SiO₄⁴⁻ イオンの溶出速度が早く、得られる H₄SiO₄ 溶液濃度は高くなる傾向が見られた。これは、温度の上昇に伴い CaSiO₃ の溶解度が高くなるためと考えられる。また、CaSiO₃ の溶解に及ぼすイオン交換樹脂添加量の影響について図 3 に示す。いずれの添加量でも 5 分までの初期においては SiO₄⁴⁻ イオンの溶出量は同じであったが、それ以降ではイオン交換樹脂添加量が多いほど SiO₄⁴⁻ の溶出量が増加する傾向がみられた。また、イオン交換樹脂添加量 15 g で得られた H₄SiO₄ 溶液濃度は SiO₄⁴⁻ 換算で約 662 ppm であり、他の不純物イオンをほとんど含まないケイ酸水溶液であった。

4. 結言：

イオン交換樹脂を用いて難溶性である CaSiO₃ を水に溶解し、H₄SiO₄ 溶液の作製を行った。溶液の温度が高いほど CaSiO₃ の溶解が速く、濃度が高くなることが確認された。反応は 30~60 分ほどで一定となり、いずれの条件においても Ca²⁺ イオンはほとんど含まれていないことがわかった。これらの結果から、H-R 法により他の不純物イオンをほとんど含まないケイ酸水溶液を作製可能であることが確認できた。今後は、このケイ酸水溶液を濃縮することでさらなる高濃度化が期待できると考えられる。

5. 参考文献

- [1] 西野忠：「イオン交換樹脂をもちいる新規溶解法の展開」, *Gypsum & Lime*, No. 248, 3-16(1994).
- [2] 西野忠：「アルカリ土類炭酸塩のイオン交換樹脂による溶解挙動」, *Gypsum & Lime*, No. 225, 71-76(1990).
- [3] 西野忠：「イオン交換樹脂を用いた無機塩の陽イオン交換滴定」, *Gypsum & Lime*, No. 219, 88-95(1989).

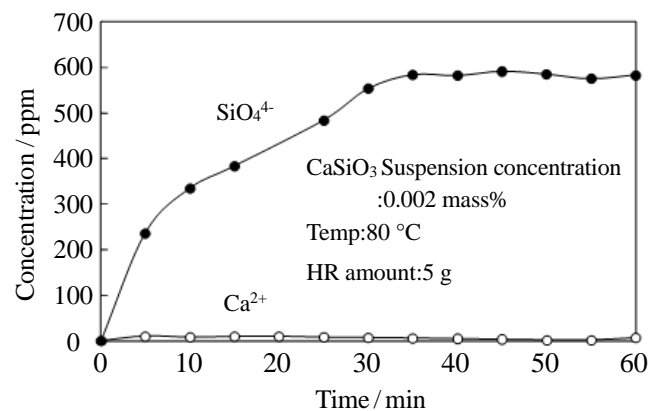


Figure 1. Elution behavior of CaSiO₃ by the H-R dissolution method.

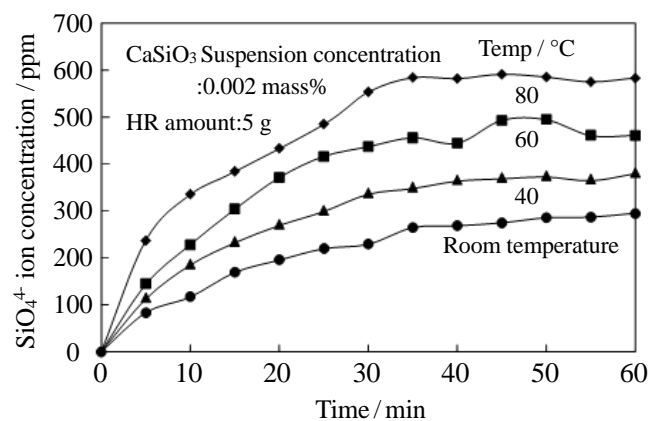


Figure 2. Effect of temperature on the dissolution of CaSiO₃.

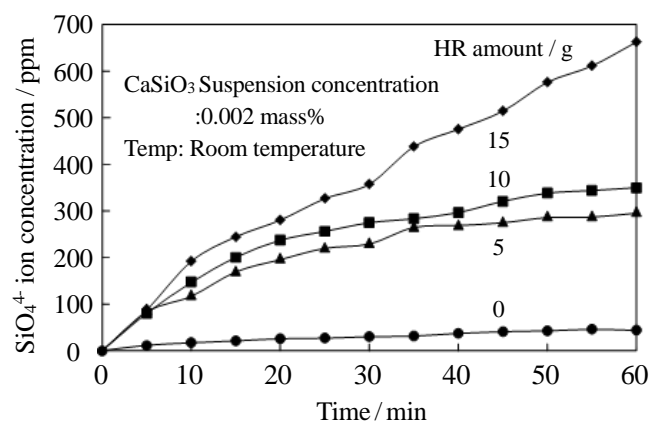


Figure 3. Effect of amount of ion-exchange resin addition on dissolution of CaSiO₃.