

火山作用と関係ある無定形ケイ酸の性質とその応用的研究

第28報 ケイ酸質岩石粉末の色素および水の吸着について

島田欣二*・東 秀子*

STUDIES ON THE PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICA HAVING SOME CONNECTION WITH THE VOLCANIC ACTION AND ITS INDUSTRIAL APPLICATION

XXVIII ON THE ADSORPTION OF WATER AND DYE BY SILICIOUS ROCK'S POWDER

Kinji SHIMADA, Hideko HIGASHI

The adsorption of water on the surfaces of the silicious rock's powders having some connection with the volcanic action was 0.2~3% of the samples at 25°C, 78% humidity.

The adsorption of methylen blue in the water by the samples was 1~200 mg/g sample at 30°C. It was made a careful study of the effect of elevated temperatures on the adsorption of water and dye by the silicious rock's powders.

Samples were heated 2 hours at temperatures 100 to 1,200°C. Temperatures up to 800°C was recognized increase of the adsorption of dye and more decrease of adsorption took place at higher temperatures.

Received May 31, 1962.

1. 緒 論

Shapiro, Kolthoff¹⁾ はシリカゲルを加熱脱水するとベンゼン溶液中のメチルレッドを吸着する能力が減退し、それはシリカゲルのシントリングによる表面積の減少が起らない低い温度でも顕著に現われる。また吸着されるメチルレッドの量とゲル中に OH 群として残存している bound water の量の間には相互関係が存在すると述べている。しかし、実際には 600°C 以下ではシリカゲルの表面積の減少は顕著でないで、メチルレッドは表面の SiOH の上に吸着されるべきであつて脱水された Si-O-Si 表面には吸着されない。また、加熱処理を行つたシリカゲルを冷却し、湿気にさらした場合、吸着される水分の量は処理温度によつて変化するが、メチルレッドの吸着量も水分の吸着量と平行して変化する。

火山作用と関係あるケイ酸質岩石粉末も大部分は無定形ケイ酸からなるものが多く、その物理化学的性質がシリカゲルに類似しているという仮定のもとに、この種岩石約 10 種について水および色素の吸着を測定

し、さらに 100°C から 1200°C までの各温度に一定時間加熱処理を行つた粉末試料についても同様な実験を行ない、水および色素吸着の加熱処理による変化について考察した。

2. 水の吸着

(1) 試料

実験に供した試料はいずれも前報^{2)~8)}で報告したものであるが、その化学成分を表 1 に示した。またシリカゲルは The Davison Chemical Corporation, U. S. A. 製のもので 10% 水分含有物である。

表 1 に示すとおり、いずれも高ケイ酸質であつて、そのケイ酸の大部分は無定形ケイ酸からなるものである。

(2) 時間の経過による吸着水の変化

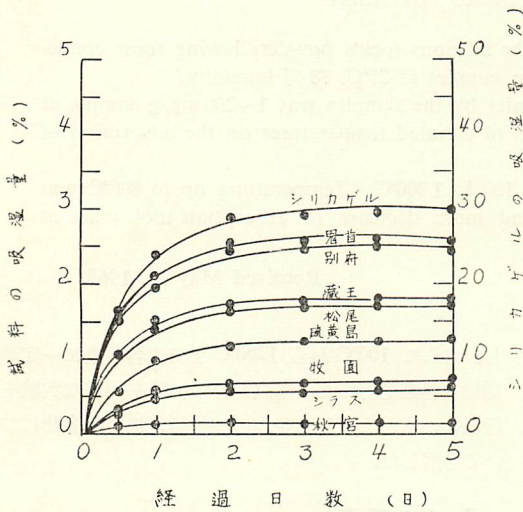
各試料を粉碎して 60 メッシュ篩を完通させた粉末試料を 110°C に約 8 時間乾燥器中で乾燥したのち、20°C においてチオ硫酸ソーダの液底体を有する飽和水浴上、すなわち湿度 78% 中に放置して、1/2, 1, 2, 3, 4 および 5 日ごとに秤量して、吸着水量の時間

* 応用化学教室

表1 試料の化学成分(%)

試料	H ₂ O (+)	H ₂ O (-)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	S	計
牧園ケイ華 ²⁾	2.05	5.06	90.07	0.94	1.08	0.66	Tr.	—	Tr.	99.86
秋ノ宮ケイ華 ³⁾	0.11	0.32	97.85	0.96		1.05	0.06	—	—	100.35
別府白土 ⁴⁾	—	2.11	95.19	1.51	1.19	0.05	0.06	—	—	100.11
湯沢白土 ⁵⁾	44.61	1.22	51.67	0.95	0.50	0.83	0.07	—	—	99.85
鬼首白土 ⁵⁾	1.09	2.99	92.79	1.24	0.35	1.50	0.10	—	—	100.06
硫黄島ケイ石 ⁶⁾	—	1.45	94.69	1.64		1.50	0.44	—	0.64	100.36
松尾ケイ石 ⁷⁾	—	2.08	95.25	0.96	1.52	0.03	0.01	—	0.50	100.37
蔵王ケイ石 ⁷⁾	—	2.64	94.07	1.27	0.76	0.06	0.02	—	0.45	99.45
シラス ⁸⁾	—	2.48	70.47	15.98	3.37	2.18	0.76	5.84	—	100.08
軽石 ⁸⁾	—	2.71	71.67	13.51	2.90	2.13	0.27	5.50	—	98.69

註. H₂O (+) は110°Cに試料を8時間乾燥器中で乾燥した場合の減量で, H₂O (-) はさらに1000°C以上の温度に電気炉中で加熱した場合の減量を示す. また, R₂OとK₂OとはNa₂Oの合量である.



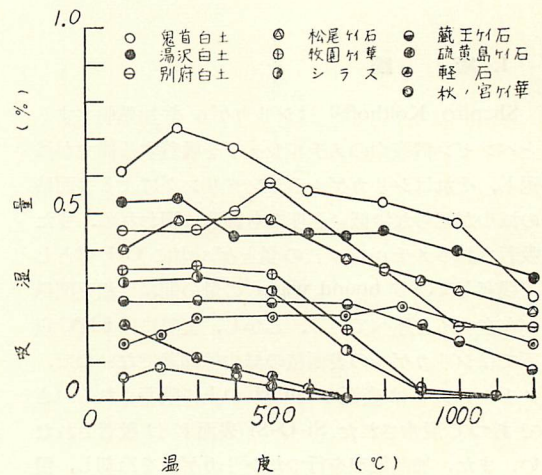
図・1 時間の経過による吸湿量の変化

の経過による変化を求め, その結果を図1に示した.

図1に示すとおり, 時間の経過による吸湿量の変化はいずれも類似しており, 1日ないし2日でほとんど平衡に近づき, その後の重量変化は微小である. シリカゲルの吸湿量は天然産無定形ケイ酸に較べて遙かに大きく, 5日経過後においては約28%の吸湿量を示している. 火山岩質岩石が主として温泉作用をうけて変質生成した別府白土, 鬼首白土が2.5%の吸湿量を示し, 火山岩質岩石が主として硫気作用により変質生成した蔵王, 松尾および硫黄島ケイ石がこれについて1.7~1.5%の吸湿量で, 温泉沈殿物として生成した牧園および秋ノ宮ケイ華が最も吸湿量が少なく僅かに0.3~0.7%に過ぎない. シラスの吸湿量も牧園ケイ華と同程度である.

(3) 試料の加熱処理による吸着水の変化

各粉末試料を100°Cから1200°Cまで100°Cおきに2時間一定温度に保持して加熱処理を行つたものについても(2)と同様な方法で吸湿量を測定した. すなわち, 各温度に加熱処理を行なつた試料を20°Cにおいてチオ硫酸ソーダの飽和液上に1週間放置した場合の吸湿量を測定し, 加熱処理による吸湿量の変化をしらべてその結果を図2に示した.



図・2 吸湿量の加熱変化

前報²⁾で報告したようにシリカゲルは500°C付近近までは吸湿量が極めて大きい, その温度以上に加熱するとシントリングを起して急激に減少し, 1000°Cではほとんど吸湿性がなくなる. 天然産無定形ケイ酸はシリカゲルに比較して吸湿性が極めて小さいが, その加熱処理による吸湿量の変化は図2に示すとおり, 処理温度の上昇とともに減少するが, その変化は僅かであ

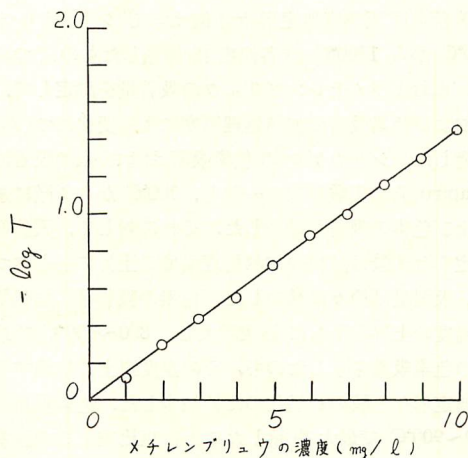
つて、1200°C に加熱してもある程度の吸湿性を有している。ただし、火山噴出物であるシラス、軽石および温泉沈殿物の牧園ケイ華、秋ノ宮ケイ華は 700~900°C で全く吸湿性はなくなる。

3. 色素の吸着

(1) 実験方法

各粉末試料 0.02 g を精秤して、これを密栓つき試験管にとり、メチレンブリユウ水溶液（メチレンブリユウの濃度；10 mg/l）20 cc を加えて密栓をほどき、30°C の恒温水槽中で 3 時間、1 分間 80 回回転の速度で回転させてふりまぜる。ふりまぜが終わったら直ちに遠心分離器（4000 r.p.m）により固体と液体とを分離して、その分離液中のメチレンブリユウの濃度を日立製 EPU-2 型分光光度計によって測定し、濃度の減少をもつて試料の色素吸着とみなし、それを mg/g 試料で表わした。

本実験に使用した波長は最大の透過率を示す 660 m μ であつて、メチレンブリユウ水溶液の濃度と吸光度との関係は図 3 に示すとおり直線関係であつて、Lambert-Beer の式に一致する。すなわち、10mg/l メチレンブリユウ水溶液の濃度以下では吸光度を測定することにより濃度を図 3 から求められる。

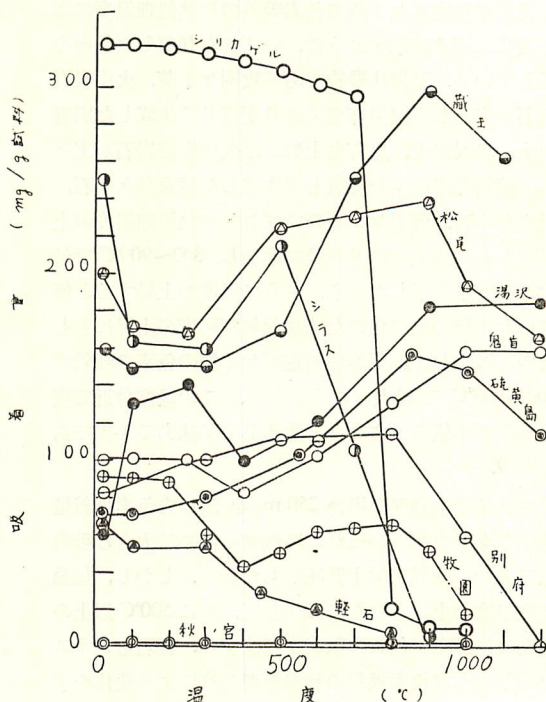


図・3 メチレンブリユウ水溶液の濃度と吸光度との関係

(2) 色素吸着の加熱処理による変化

シリカゲおよび天然産無定形ケイ酸の未焼成および 100°C から 1200°C までの各温度に一定時間加熱した粉末試料のメチレンブリユウの吸着量を前述の方法に

より測定して、その結果を図 4 に示した。



図・4 色素吸着の加熱変化

図 4 に示すとおり、シリカゲルの色素吸着は未処理の場合 320 mg/g 試料で極めて大きく、加熱処理温度の上昇とともに徐々に減少していくが、800°C で急激な色素吸着の減少が認められる。すなわち、700°C の加熱物の色素吸着が 300 mg/g 試料であるのに対して 800°C の加熱物の色素吸着は僅かに 10 mg/g 試料であつて、700~800°C で約 290 mg/g 試料の減少を示しており、明らかにこの温度範囲においてシリカゲルはなんらかの構造的変化があることを示すものである。Shapiro らはシリカゲルは 700°C 付近を境にして異なる 2 つの状態が存在することを指摘し、シリカゲルは 700°C 付近でシタリングを起すため色素吸着に急変が生ずるものとしている。すなわち、シリカゲルは非常にゆるい微細な粒子の網状組織からなるものであつて、その個々の粒子はおおよそ球形であるが、その表面は不規則になつていて、これを加熱していくと 700°C 以下ではシリカゲルを構成している個々の微粒子ケイ酸が Surface Diffusion によつて熱力学的に安定な位置をとるにすぎないが、700°C 以上では個々の微粒子が Bulk Diffusion によつてシタリングを起すため表面積が減少し、したがつて色素吸着が激減す

る。

天然産無定形ケイ酸の色素吸着の加熱処理温度による変化は図4に示すように、いずれも類似した傾向を示している。温泉沈殿物である牧園ケイ華、火山岩質岩石が主として温泉作用により変質して生成した別府白土、湯沢白土、鬼首白土および火山岩質岩石が主として硫黄作用により変質して生成した硫黄島ケイ石、松尾ケイ石、蔵王ケイ石のいずれも加熱処理温度の上昇とともに逐次その吸着量が増加し、800~900°Cで最大の吸着量を示したのち、さらに温度が上昇すると無定形ケイ酸の結晶化のため加熱処理温度の上昇ともなつて減少した。天然産無定形ケイ酸の色素の吸着が800~900°Cで最大となることは、この温度付近で真比重が極小値を示すことと関連して興味ある事実である^{3)~7)}。

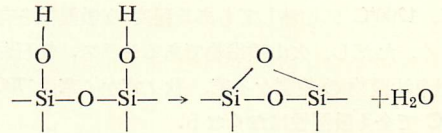
シラスは未処理の場合 250 mg/g 試料の色素吸着量を示しシリカゲルのそれに匹敵する極めて大きな吸着量であつて触媒工学上興味もたれる。しかし、加熱処理温度の上昇とともに減少して、特に 500°C 以上の温度では急激に色素の吸着が減少する。軽石もシラスと同じような色素吸着の加熱処理温度による変化を示すが、シラスに比較してその色素吸着量は少ない。

4. 結 論

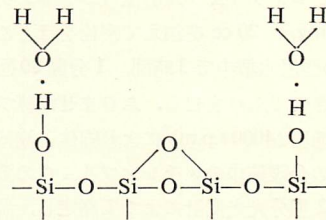
火山作用と関係あるケイ酸質岩石は無定形ケイ酸を主成分とするものが多く、多量の水分を含有するものであつて、たとえばアイスランド産のたん白石は 1.50~14.50%の水分を含有している⁹⁾。この水は単なる付着水と考えられないものであつて、その一部は Si 原子と OH の形で結合しているものと思われる。シリカゲルも多量の水分を含有しているが、そのシリカゲル中に含まれる水の状態については最近詳細な研究がなされており、110°C 付近で蒸発する水は付着水あるいは自由水 Free Water と呼ばれ、その温度以上で発生する水は結合水 Bound Water と呼ばれて、後者はシリカゲルの構造上重要な役割を果していると思ふ人が多く、赤外吸収、X線回折の結果からこのような意見が多くの研究者に支持されている¹⁰⁾。

この結合水の脱水する温度については、種々の研究者によつて異なつており、Dzisko¹¹⁾は 115~600°C とし、Mills¹²⁾は 450°C から脱水すると述べている。その結合水の脱水機構は次のように考えられている¹³⁾。

このようにして脱水されたシリカゲルは物理的に吸



着する能力が失われる。脱水したシリカゲルの再加水は次式に示すように、シリカゲルの SiOH の上に再加水されるのであつて Si-O-Si 表面には吸着されないとされている¹⁴⁾。



色素の吸着も水の吸着の場合と同様に、結合水が脱出するとシリカゲルの色素吸着能力が減退する。Shapiro¹⁾らは各温度に加熱処理を行つたシリカゲルのメチルレッドの吸着量を測定し、その色素の吸着量は残存している結合水と相対的な関係のあることから、メチルレッドはシリカゲルの SiOH の上に吸着されるべきであつて、Si-O-Si 表面に吸着されないとしている。

著者らは天然産無定形ケイ酸およびシリカゲルを 100°C から 1200°C の各温度に加熱したものについて、水およびメチレンブルーの吸着量を測定して、水および色素吸着の加熱処理温度による変化について追究した。シリカゲルの色素吸着および水の吸着は Shapiro らの実験結果と一致し、700°C から急激に水および色素の吸着が減少した。それに対して、天然産無定形ケイ酸は試料の加熱処理温度の上昇ともなつて、吸湿量は徐々に減少した。色素の吸着量は加熱処理温度の上昇とともに逐次増大し、800~900°C で最大の色素吸着を示したのち、その温度以上に加熱すると無定形ケイ酸の結晶化のため減少した。色素吸着が 800~900°C で最大を示したことは真比重がこの温度範囲で最小の値を示すことと関連して興味深い。また、シラスが未処理の場合シリカゲル次いで大きな色素吸着を示すことは、シラスが触媒工業方面に利用されうる可能性を示すもので、今後この点について検討を加えたい。

本研究は昭和 34 年 11 月 28 日、日本化学会九州支部常会で報告したものである。

文 献

- 1) I. Shapiro, I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 776 (1950)
- 2) 島田・上山, *工化*, **60**, 1441 (1957), 島田・小牧, *窯協*, **62**, 607 (1954)
- 3) 島田・東, *日化*, **80**, 1415 (1959)
- 4) 島田・堂園, *日化*, **78**, 1661 (1957)
- 5) 島田・東, *日化*, **81**, 225 (1960)
- 6) 島田・東, *鹿大工紀要*, **9**, 117 (1960)
- 7) 島田, *日化*, **80**, 601 (1959)
- 8) 島田・菊池, *日化*, **81**, 230 (1960)
- 9) F. W. Clarke, *The Data of Geochemistry*, p. 200 (1920)
- 10) I. Shapiro, H. G. Weiss, *J. Phy. Chem.*, **57**, 219 (1953)
- 11) V. A. Dzisko, A. A. Vishnevshaya, V. S. Chesalova, *Zhur. Fiz. Khim.*, **24**, 1416 (1950)
- 12) G. A. Mills, S. G. Hinden, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5549 (1950)
- 13) S. P. Zhdanov, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **68**, 99 (1948); R. K. Iler, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*. p. 240, Cornell Univ Press, Ithaca, New York (1955)