

シリカコロイドへの重金属の吸着

Adsorption of Metal Ions on Colloidal Silica

増子 昇*・虫明 克彦*

Noboru MASUKO and Katsuhiko MUSHIAKE

1 ま え が き

自然水中での微量金属元素の挙動は大きく分けて錯形成反応, 酸化還元反応, コロイドを含めた懸濁質への吸着の三つの要因によって支配される。われわれは先に本臨時事業の一環として, 砒素の沈殿法による除去に関して, 主として錯形成反応と, 酸化還元反応に対する平衡図によってその限界を示した¹⁾。このような熱力学平衡による取扱いに関してはいくつかの手法が確立しており^{2),3),4)}, 金属元素の挙動の基本的認識のためには必要不可欠となっている。

しかし多くの場合コロイド粒子や懸濁粒子などへの金属元素の吸着が, 錯形成や酸化還元などの溶液内反応と対等もしくはそれ以上の寄与をするため, 自然水中でのこれらの微量元素の移動, 蓄積の機構は複雑なものとなる。

われわれはコロイド粒子への重金属の吸着に関する研究を通して, 自然水や都市水などでの重金属イオンの防除に関する基礎データを得ることを目的としている。地熱水の利用に伴って生ずるコロイドシリカの挙動と絡んで実験を行っている。温度の低下に伴って形成される活性シリカゾルは長時間の間にシリカスケールとなって湯送管に沈積するが, 一方中沈殿法では河過性の悪いゲルが共沈することがある。

シリカスケール中には一部重金属が吸着共析することが知られており, シリカへの吸着をもし重金属除去に積極的に利用することができれば極めて好都合である。自然水中の重金属の防除技術の一つとして, コロイドシリカへの吸着が成り立ちうるものか, また成り立つとすればどのような金属元素が対象となるかに関しては, シリカの除去と関連した問題となる。おもに地熱水を対象に考えたときのコロイドの生成, スケールの成長に関連して重金属の吸着について考察を行う。

2 水に対するシリカの溶解度

水に溶解しているシリカの基本形は $\text{Si}(\text{OH})_4$ で表されるケイ酸の単量体である。シリカの水への溶解度は, (イ) 温度, (ロ) pH, (ハ) 粒子の結晶構造, (ニ) コロイド粒径, (ホ) 共存塩濃度などに左右される⁵⁾。(イ)~(ニ)については現在基本的な関係が解明されているが, (ホ)については必

ずしも十分には知られていない。

図1はこれまでの諸家の測定結果を一つにまとめたもので, 実線は標準的な状態図集に採録されているデータ⁶⁾である。これらのデータからシリカの飽和濃度は25°Cで

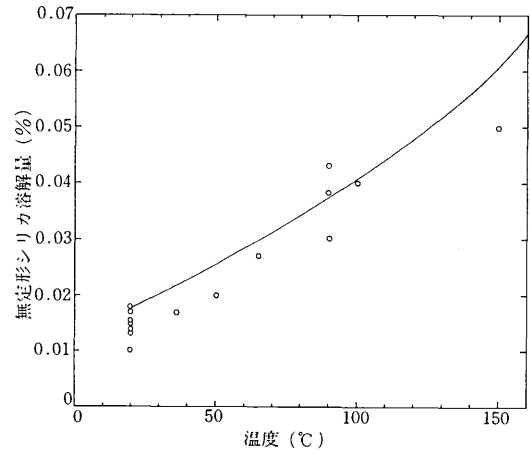
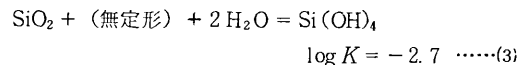


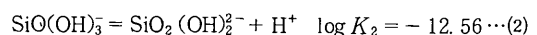
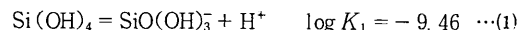
図1 無定形シリカの水への溶解量の温度依存性 (文献値) 実線はG. C. Kennedyの値⁶⁾

90~140 ppm, 100°Cで400~440 ppm程度となる。高温の深層地熱水では多くの場合に25°Cに対する値はもとより, 100°Cに対しても過飽和となっている。例をあげると大分県大岳, 八丁原地区の地熱水は500~800 ppmのシリカを含んでいる。

イオン強度を一定とするため0.5 M NaClO_4 溶液中で測った無定形シリカの溶解度として120 ppm SiO_2 の値から, G. Lagerströmは次の平衡定数を与えた:



$\text{Si}(\text{OH})_4$ は弱酸であり, pHが上がると同次つぎのように解離する。



この関係をもとに無定形シリカの溶解度とpHの関係を図示すると, 図2の(1), (2), (3)の線となる。高pH, 高濃度のケイ酸溶液中ではオレーションおよびオキシオレーション(シロキサン結合の生成)によって種々の多量体が形成される⁵⁾。図2の縦線部はLagerströmの値に基づいてW. Stumm²²⁾らが与えた多量体イオンの形成領域である。

単量体領域にあるケイ酸ソーダを陽イオン交換樹脂に

*東京大学生産技術研究所 第4部

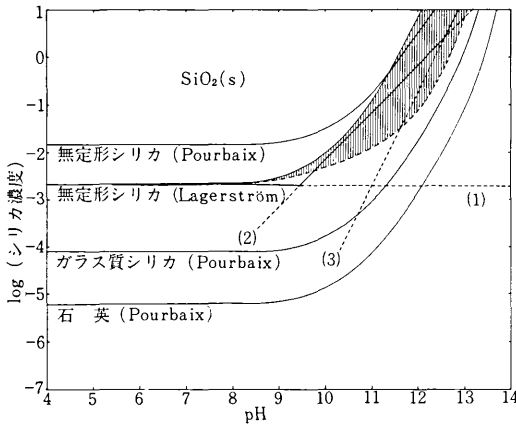


図2 無定形シリカの水への溶解量のpHの依存性
縦線部は多核体の安定域 (25°C)

通してpHを下げて過飽和ケイ酸溶液を作ることができるようになって以来、種々の粒度の工業用シリカゾルを作る技術が発達した⁸⁾。

無水ケイ酸からの析出物は多くの場合無定形シリカであるが、逆に固相から液相への溶解は結晶形によって大きく支配される。図2にはPourbaixが与えた溶解度曲線を同時に示した⁹⁾。無定形シリカに対して869 ppm、ガラス質シリカ4.7 ppm、石英0.36 ppmの値を用いている。

粒径による溶解度の変化に対しては、Ostwaldの式によって次のように示される。

$$\log(K_r/K_\infty) = (EV/2.3RT)(1/r_1 + 1/r_2) \dots (4)$$

ここで K_r は曲率半径 r の曲面に対する溶解度、 K_∞ は平面に対する溶解度である。25°C (298°K)では $R = 8.3 \times 10^7 \text{ erg/mol} \cdot \text{deg}$ 、シリカのモル体積 $27.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 、シリカと水の界面エネルギー $E = 80 \text{ erg/cm}^2$ 、 $m\mu$ 単位の粒直径を d とおいて、

$$\log(K_r/K_\infty) = 1.5/d \dots (5)$$

となる。

粒子の比表面積は平均粒径 d の逆数に比例するから、 $\log K_r$ と比表面積とは比例する。実験的に得られるデータを比表面積零 ($d \rightarrow \infty$)に外挿して K_∞ が求まる。 K_∞ の実験例としては77 ppm (文献10, Fig. 1), 91 ppm (文献8, p87)などが与えられている。

3. シリカスケールの生成

ケイ酸を多量に含む高温泉水の温度低下、もしくはケイ酸ソーダのイオン交換樹脂処理によって生じた過飽和ケイ酸溶液からシリカゾルを生成する過程についてはIlerの総説が詳しい¹⁰⁾。いったん生成したゾルからさらに凝集が起こる過程については、(イ) ゲル化、(ロ) DLVO理論による凝集、(ハ) 吸着作用による凝集、(ニ) コア

セルベーション、(ホ) スケール成長などがある。

ゲル化時間とpHの間には一定の傾向がみられる。すなわち、pH=5近傍が最小ゲル化時間を与え凝集が起こる。pHが5以上になると、表面電荷の反発でゾルは安定化し、イオン強度の低い溶液中では個々の粒子の成長が起こる。一方イオン強度が大になると架橋によるゲル化が進行する。pH=3以下の低pHでもゾルは安定であるが、微量のF⁻イオンの接触作用を受けて凝集する。低pHでのゾルの凝集にはオキソレーションによるシロキサン結合を媒介とする形のものができる。一方高pHでの塩による凝集ではゼラチン状の沈殿となりやすい。

高温地熱水からのシリカスケールの生成については、シリカ分の多い大岳発電所を中心にここ10年来九州電力と九州大学との間で共同研究が行われており、基礎的な挙動については明らかになっている所が多い^{11), 12)}。

柳ヶ瀬らの研究によると、地熱水が地上に出ると共に飽和シリカからシリカゾルの生成が始まるが、ほぼ1時間位かけて、0.3 μ程度まで成長して止まる。地熱水中に浸漬した試料板上へのスケールの付着試験では、この0.3 μまでの成長の期間にもっぱらスケール成長も起こる。この期間がいわば活性なゾルであり、0.3 μまで成長するとあまりスケール生成に関与しなくなる。

柳ヶ瀬らは湯送管のスケール防止のために滞留槽法と呼ばれる技術を生み出して成功を収めた。無処理の地熱水からのスケール成長速度は0.03~0.10 mm/日程度で、ときには0.6 mm/日にも達するような場合もある。これに対し1時間の滞留槽処理によってスケール成長速度を0.002~0.005 mm/日と約1/10に下げることができた。

このような活性シリカが関与するという現象論およびスケールの電子顕微鏡像などから推測して、シリカスケールの成長は通常のTLKモデルによる結晶成長機構と異なり、いったん均一溶液中に生成したゾルが壁面に付着したときに、ゾル粒子と基板との間にできる負の曲率をもったネック部分に共存する過飽和単量体が析出して「のりづけ」をするといった形で進行するものと思われる。

先に示したOstwaldの式を使って、温度90°Cでのスケール成長に関する過飽和度を求めて図3に示した。 K_∞ (90°C)は一応400 ppmとし、界面エネルギー値は25°Cよりも下がるはずであるが、適当な推測がつかなかったので80 erg/cm²とした。コロイド粒子生成に関しては直径 d と K_r の関係を、ネック部分に関しては負の曲率半径との関係を示した。後者では $|r_1| < |r_2|$ であるとして $1/r_2$ を無視した。ここに示した図は0.3 μで成長がほぼ止まるという実験結果を定量的に説明するものではないが、「のりづけ」によるスケール成長機構を妥当なものとしている。

柳ヶ瀬らは過飽和度の与え方によるコロイドの生成、

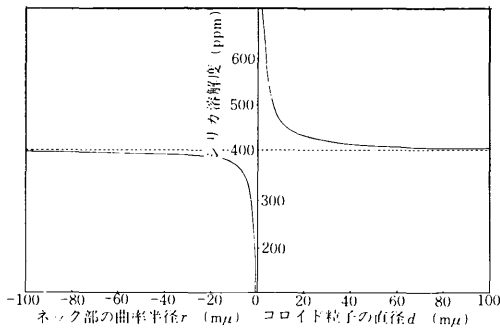


図3 コロイドシリカの溶解度と界面の曲率半径

正の曲率(球)では $K_r/K_\infty = \exp(2EV/RTd)$

負の曲率(ネック部)では $K_r/K_\infty = \exp(EV/RT r)$

スケール成長について詳細に研究を行っているが、この「のりづけ」説に基づいての解釈が一応成立する。実験結果の中に「シリカを含有する高温泉水中に適当な電極を入れて電圧をかけると電流がよく流れ、同時にシリカ成分の沈殿をおこす」ということが述べてあり、しかも電極材料として使った銅、ステンレス、白金などの材質によって効果が異なることを報告している。この結果に対して理由を推測することは困難であるが、興味をひく実験結果である。

高温泉水から生ずるシリカスケールはいわゆる湯の華の一種で「ケイ華」と呼ばれる。わが国の温泉では大規模なケイ華を生ずる所はあまりなく、別府白池地獄など数例があるだけである¹³⁾。アルカリ性泉でできるケイ華は2~3%のアルミナ分を含み吸着が関与しているものと思われる。アルミナが数%以上も入っているものもあるがこれは共沈が原因であろう。アルミナ分、鉄分ともに0.5%以下のものもあり、とくに酸性泉で生ずるものは不純物が少ない。これらは前述のゲル化のpH依存と対応づけて理解できる。

一国は大岳地熱発電所湯送管のスケールを、A(起点)、B(起点から950m)、C(起点から3,863m)の3地点で採取・分析を行った¹⁴⁾。A地点、B地点のスケールはともに Al_2O_3 1.5~2.5%、 Fe_2O_3 0.3~0.9%含まれるのに対して、C地点では Al_2O_3 0.4~1.0%、 Fe_2O_3 0.1~0.15%と減少しており、見方によっては Al_2O_3 、 Fe_2O_3 が先に選択的にスケールにとり込まれたか、もしくは高温で生成するスケールにとり込みが多いとみられる結果が得られている。

古い文献には「ケイ華では青森県恐山の硫化砒素を混ぜたケイ華の塔が名高い」といった記述もあり¹⁵⁾、地熱水の利用におけるスケール生成防止策と並んで砒素などの除去にシリカコロイドを利用することの可能性を検討する必要がある。

コロイドイオウもまた湯の華を作るが、疎水コロイド

であるから重金属吸着、共沈を含めて凝集挙動に特異性をもっている可能性がある。イオウコロイドによる重金属吸着除去の特性を検討する必要がある。

4. シリカ表面への重金属の吸着

われわれは最近酸化物一水素における界面の物理化学的性質を特徴づける種々のパラメータについて、考察と文献調査の結果をまとめて報告した¹⁶⁾。近年発表された結果ではシリカの零電荷点(pzc)としては3.6(pH)、等電点としては1, 2, 2.5, 1.5(pH)などの値が報告され、G. A. Parksの集録¹⁷⁾によると iep は1.5~3.7である。

シリカコロイド上への吸着は微量を対象とするだけにこれまでもあまり例がないが、JamesらはRIレーザーと⁶⁰Coを用いて吸着を調べている¹⁸⁾。吸着基体には比表面積 $5 m^2/g$ シリカ粉末が用いられ、全表面積は $75 m^2/l$ であった。図4はCo(II)の濃度を変えて行った吸着実験の結果である。Co(II)吸着には明らかにpH依存があり、あるpHで急激に吸着量が増加することがわかる¹⁸⁾。

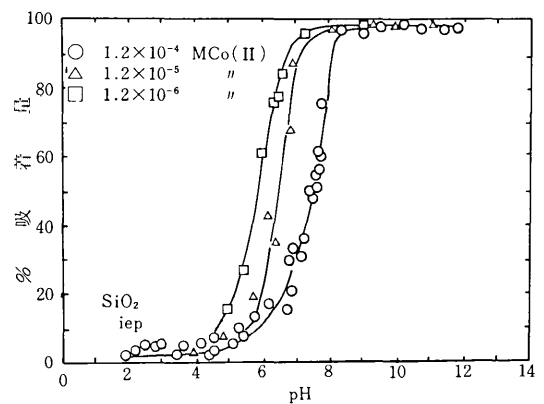


図4 コロイドシリカへのCo(II)イオンの吸着とpHの関係(25°C, 全シリカ表面積 $75 m^2/l$ (R. O. James¹⁸⁾)

電気泳動法によって求めた電気泳動移動度の値の例を図5に引用したが¹⁹⁾、図4の吸着曲線と対応してpH=6付近で吸着が始まると表面の負電荷が中和され、100%吸着の起こるpH=8付近で電荷は反転して正の値をもつようになる。pH=8以上では表面は $Co(OH)_2$ の挙動に一致する。pH=11近傍での電荷の符号の再逆転は $Co(OH)_2$ の iep (≈ 11.4) に対応している。

図4と同様の実験をCo(II)以外についても行ったところ、Fe(III)、Cr(II)、Ca(II)に対してもCo(II)と同じように、ある特定pHで急激に変化する形の吸着挙動がみられた。

これらの結果の現象論的なまとめとしては²⁰⁾、(イ) 吸着の一般的な挙動を特定の形の水和錯体もしくは多量体

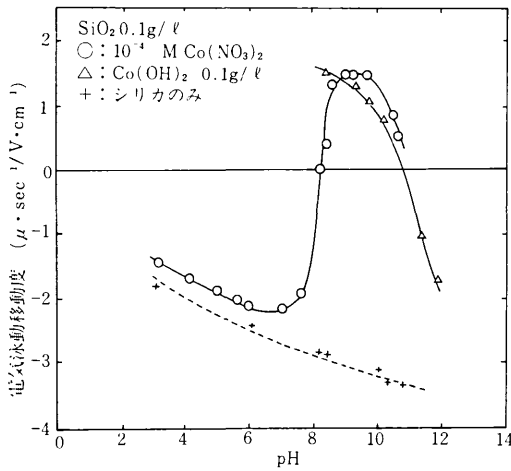


図5 コロイドシリカの電気泳動移動度とCo(II)イオン支持電解質 10^{-3} MKNO₃ (R. O. James¹⁹⁾)

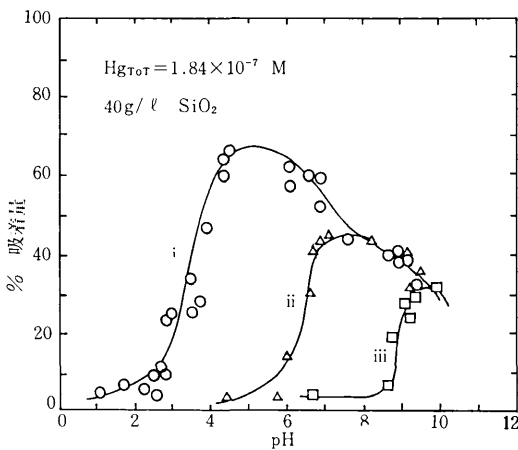


図6 コロイドシリカへのHg(II)イオンの吸着と[Cl⁻]の関係 (25°C), 全シリカ表面積 250 m²/l, イオン強度 10^{-1} M一定
 i [Cl⁻] = 0 M
 ii [Cl⁻] = 10^{-3} M
 iii [Cl⁻] = 10^{-1} M (R. O. James²¹⁾)

イオンに対応させて理解することはできない。しかし吸着が起こる境界のpHの値は吸着基体であるシリカのiepとは無関係に、吸着イオンのプロトン解離の起こりやすさに対応している。(ii) 吸着金属イオンは水和イオンの形であり、水和殻を隔ててシリカ表面に付着していると考えられる。

James²¹⁾らはさらに 10^{-7} mol/lの微量のHg(II)の石英粒子上への吸着を調べているが、図6に示すように吸着は完全ではなく、Cl⁻イオンのようにHg(II)と錯形成を行う共存イオンによってマスキングされる。溶液内での錯形成反応との競争を考慮しておかねばならない。

これらの結果はコロイドシリカ上への重金属イオンの吸着は粒子表面のシラノール基と重金属イオンの水和水との間で起こるオレーション反応であるとみることがで

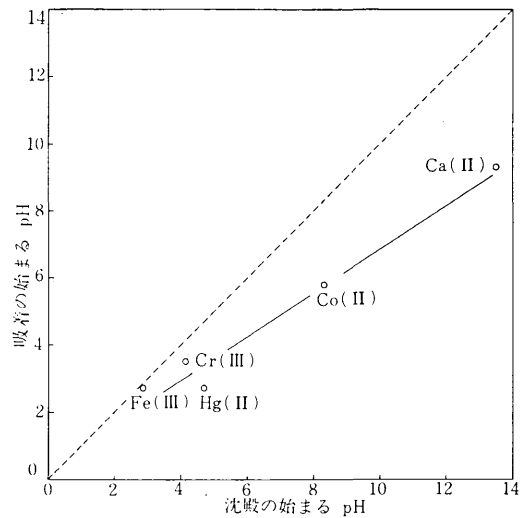


図7 重金属のコロイドシリカへの吸着とpH依存性

きる。図4, 6で10%の吸着の起こるpHの値 (pH_{ads}) と、対応塩濃度に対する水酸化物の生成し始めるpH値との間の関係を図示すると図7のようになる。沈殿の始まるpH値よりは低い値で吸着が起こるが、吸着曲線の立上がるpH値は沈殿生成の始まりの値と良い一致を示す。コロイド化学における経験則であるPaneths-Fajansの規則の一つとみることができよう。この図の結果から少々乱暴であるが、 10^{-4} mol/lのAsO³⁻イオンに対する吸着の始まるpH値を推測すると2.5となる。一方、pH = 6をこえると再びAsO₂⁻としての脱着が起こる可能性がある。

5. あとがき

わが国の貴重な資源の一つである地熱水の利用に関係して、コロイドシリカへの重金属の吸着を検討することが重要な意味を持っている。シリカスケール成長への影響ということは逆にみると、重金属のスケール内への除去ということになり、相互に関連がある。また環境汚染防除のための都市廃水、工場廃水などの処理にとっても場合によってはコロイドイオンやコロイドシリカなどへの吸着が利用できるかも知れない。われわれはこのような観点から基礎研究を始めたところであり、今回は調査報告を主にした。
 (1977年1月26日受理)

参考文献

- 1) 増子昇, 洪田大介; 生産研究28 (1976)
- 2) L. G. Sillen; Treatise on Analytical Chemistry (ed. by I. M. Kolthoff) Part I, 277 ~ 317, Interscience (1959)
- 3) W. Stumm, J. J. Morgan; Aquatic Chemistry, Wiley Interscience (1970)
- 4) F. Morel, R. E. McDuff, J. J. Morgan; Trace Metals

and Metal Organic Interactions in Natural Waters, (ed. by P. C. Singer), 157, Ann Arbor Science (1974)

5) R. K. Iler; The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Cornell University Press (1955)

6) E. M. Levin; Phase Diagrams for Ceramics, Fig. 1945, American Ceramic Society (1964)

7) G. Lagerström; Acta Chmica Scandinavica 13, 722 (1959)

8) G. Alexander, 井上訳; シリカと私, 東京化学同人 (1971)

9) M. Pourbarix; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aquous Solutions, Pergamon Press (1966)

10) R. K. Iler; Colloidal Silica, Surface Science and Colloid Science (ed. by Matijević) 6, 1 ~ 100, J. Wiley & Sons (1973)

11) 柳ヶ瀬健次郎他 島津評論28 (No 2) 107 (1971)

12) 柳ヶ瀬健次郎他 島津評論28 (No 2) 121 (1971)

13) 一国雅巳; 温泉工学会誌 5 (No 2) 48 (1968)

14) M. Ichikuni, Chem. geol., 6, 273 (1970)

15) 村上秀二; 水の生活科学, 柏葉書院 p 289 (1943)

16) 虫明克彦, 増子昇; 生産研究29, 2 (1977)

17) G. A. Parks; Chem. Rev. 65, 177 (1965)

18) R. O. James, T. W. Healy; J. Colloid. Interf. Sci., 40, 42 (1972)

19) R. O. James, T. W. Healy; J. Colloid. Interf. Sci., 40, 53 (1972)

20) R. O. James, T. W. Healy; J. Colloid. Interf. Sci., 40, 65 (1972)

21) M. G. McNaughton, R. O. James; J. Colloid. Interf. Sci., 47, 431 (1974)

22) W. Stumm, H. Huper, R. L. Champlin; Environ. Sci. Tech. 1, 221, (1967)

次 号 予 告 (4月号)

研究解説

ガス系における吸着剤粒子内の表面拡散と超ミクロ孔内の拡散
 -その1 表面拡散についてのメカニズム-

茅原 一之
 鈴木 基之
 河添邦太郎

研究速報

A new Element in Discrete Analysis of Plane Strain Problems..... 川井 忠彦
 都井 裕

A new Discrete Model for Analysis of Solid Mechanics Problems..... 川井 忠彦

機械構造物の過渡応答の掃引開始振動数による変化について..... 高橋 伸晃

リモートセンシングデータのデジタル処理 (第2報)..... 村井 俊治
 -地球資源衛星データによる土地被覆分類-..... 奥田 勉

円筒殻内の弾性波伝播解析の一考察..... 鈴木 敬子
 中桐 滋

弾塑性体の大変形とそれに伴う不安定問題の研究..... 山田 嘉昭
 平川 智之

カルボニル安定化スルフィリミン (S-Nイリド) の塩基性と反応性..... 大瀬 秀夫
 杉山由己男
 妹尾 学

研究室紹介

吉沢研究室..... 吉沢 徹