

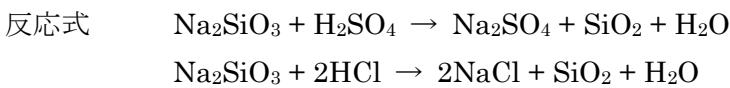
シリカゲル

シリカゲル (silica gel) は無定形な非晶質の二酸化けい素 (SiO_2) が 2 次網状空間構造を形成するゲル状無機けい酸であり、多数の微細な孔を有し、表面積が非常に広い。また、これらの細孔の表面に無数のシラノール基 (Si-OH) が分布して、湿気や気体分子を大量に吸着することができる特徴があるため、工業分野には乾燥剤、吸着剤、脱色剤、触媒担体 (キャリアー) 等として広く使用される。

一方、肥料分野では、シリカゲルが次の用途として利用されている。

1. 化成肥料の固結防止材： シリカゲル粒子を化成肥料に混入すれば、吸湿固結には優れた防止効果を有する。混入量は化成肥料重量の 0.5~1%だけで充分である。
2. けい酸質肥料： シリカゲルは球状品では可溶性けい酸含有量 90%以上、粉品では 80%以上を有するため、単独又は化成肥料の原料として使われている。特に廉価のシリカゲル粉は化成肥料のけい酸成分増強材として、12~30%添加して、可溶性けい酸の保証成分値を 10~25%押し上げるために使われている。

シリカゲルはけい酸ナトリウムと硫酸または塩酸と反応して合成したものである。



合成時の工程条件により、A 型と B 型の 2 種類細孔のサイズが異なる製品を生産することができる。A 型シリカゲルは細孔のサイズが約 24Å (2.4nm)、非常に小さく、低湿度での吸湿力に優れて、吸着した水分を放出しない特徴がある。密封状態で低湿度を保つ用途で使用され、化成肥料の固結防止材にはこの A 型シリカゲルを使用する。また、水分を吸着した A 型シリカゲルは 150~180°C に加熱すると吸着した水分を再び放出し、乾燥剤として再生される。

一方、B 型シリカゲルは細孔のサイズが約 60Å (6nm)、やや大きく、高湿度域で優れた吸湿能力を示すが、低湿度では吸着した水分を再び放出して、環境湿度の変化により吸湿と放湿を繰り返す特徴があり、調湿剤として使われる。

以下は、シリカゲルの生産工程を紹介する。

一、 原料けい酸ナトリウムの合成

シリカゲルの原料はけい酸ナトリウム (Na_2SiO_3) を使用する。けい酸ナトリウムは水ガラスとも呼ばれ、土建、鉄物、金属洗浄、繊維の染色、窯業、製紙等に幅広く使われる無機化学薬品である。けい酸ナトリウムはけい砂に炭酸ナトリウム (ソーダ灰) または水酸化ナトリウムと反応させることにより合成したものである。けい酸ナトリウムはそのけい酸と酸化ナトリウムのモル比 ($\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$) により酸性けい酸ナトリウムとアルカリ性けい酸ナトリウムに分類するが、シリカゲルの原料は $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ モル比 3.0~3.4 のけい酸ナトリウムを使用する。

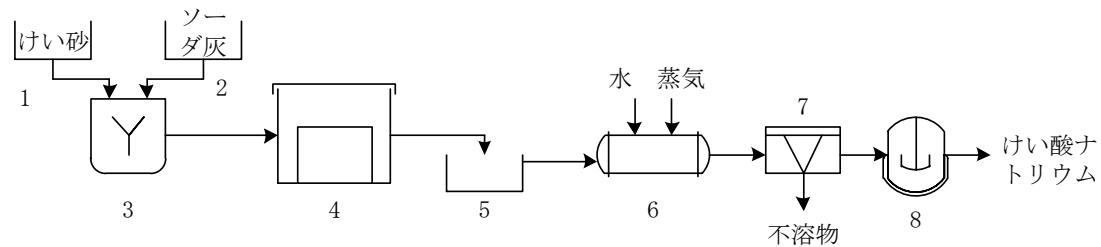
けい酸ナトリウムの合成方法は熔融法と直接法の2つある。

1. 熔融法

熔融法は、けい砂と炭酸ナトリウムを一定の比率で混合してから1200~1400°Cの高温で溶融させ、けい酸ナトリウムを合成する手法である。



その生産工程は熔融、溶解、濃縮の3つに分け、その概略は図1に示す。



1. けい砂貯槽、2. 炭酸ナトリウム貯槽、3. 攪拌機、4. 反射炉、5. 冷却槽、6. オートクレーブ、7. 清澄槽、8. 蒸発濃縮缶

図1. けい酸ナトリウム溶融法生産工程概略図

熔融工程は、計量したけい砂と炭酸ナトリウムを混合してからスクリューコンベアで反射炉（4）またはエンドポート炉（End Port Furnace）に投入し、1200~1400°Cの高温で溶融させる。反応により生成したけい酸ナトリウムの熔融液が排出口から冷却槽（5）に流入して冷却してからカレット状（ガラス状）にする。

溶解工程は、合成したけい酸ナトリウムのカレットをドラム式オートクレーブ（6）に移し、水を添加して、蒸気を通し、加熱溶解させる。オートクレーブの蒸気圧力を0.3~0.5MPa、温度<95°C、ドラム回転速度を2~4 r/minに制御する。溶解したけい酸ナトリウム溶液を清澄槽（7）に移し、不溶物を沈降して除去するまたはフィルタープレスでろ過して、不溶物を除去する。

濃縮工程は、不溶物を除去したけい酸ナトリウム溶液を蒸発濃縮缶（8）に送り、蒸気で加熱して水分を蒸発させ、既定値まで濃縮させる。シリカゲルの場合は、合成したけい酸ナトリウムの濃縮が不要である。

2. 直接法

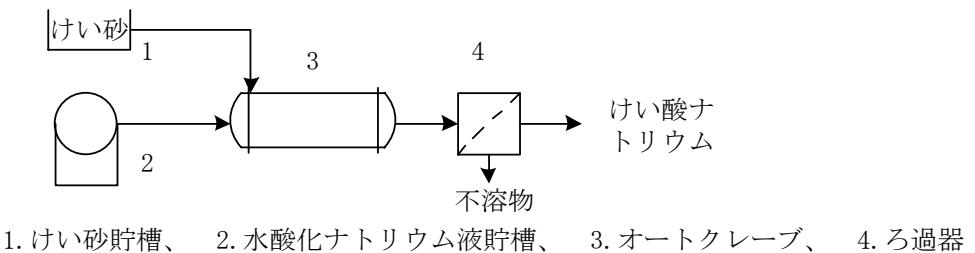
直接法は、けい砂を高温の水酸化ナトリウム溶液に溶かして、反応させることによりけい酸ナトリウムを合成する方法である。



けい砂と水酸化ナトリウム48%の溶液をオートクレーブ（3）に投入し、0.5~1.0MPa、150~180°Cの高温高压でけい砂を溶解させ、けい酸ナトリウムを直接合成する。合成したけい酸ナトリウムがろ過器（4）を通し、不溶物を除去して製品となる。なお、直接法は生

産コストが安いが、できる製品の種類が限られ、モル比 ($\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$) が 2.5 未満のアルカリ性けい酸ナトリウムしか合成できない。シリカゲルの原料には不適である。

その生産工程の概要は図 2 に示す。



1. けい砂貯槽、 2. 水酸化ナトリウム液貯槽、 3. オートクレーブ、 4. ろ過器

図 2. けい酸ナトリウム直接法生産工程概略図

二、シリカゲルの合成

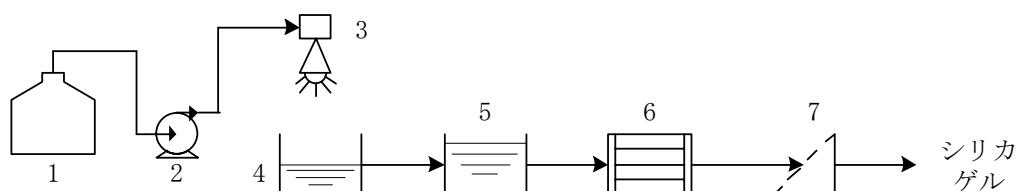
1. 原理

けい酸ナトリウムが硫酸（または塩酸）と反応して、硫酸ナトリウム（塩化ナトリウム）を生成することにより、けい酸がゾルとして析出し、互いにつながり、脱水によりゲル化し、乾燥を経てシリカゲルを生成する。実際の生産工程では、価格が安く、揮発しない硫酸を使う。



2. 生産工程

シリカゲルの生産工程は図 3 に示す。



1. けい酸ナトリウム原料槽、 2. ポンプ、 3. ノズル、 4. 反応槽、 5. 洗涤槽、 6. 乾燥室、 7. 篩

図 3. シリカゲル生産工程概略図

まず、 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ モル比 3.0~3.4 のけい酸ナトリウムを SiO_2 15~20%、 Na_2O 6.0~6.2% になるように調合し、ろ過して、不純物を取り除いてから原料とする。一方、硫酸を濃度 20% になるように希釈してから反応槽（3）に入れる。

けい酸ナトリウム溶液をポンプ（2）で吸い上げ、ノズル（3）から反応槽に滴下し、硫酸と反応して、硫酸ナトリウムを生成する同時に析出したけい酸がゲル化し、シリカヒドロゲルを生成する。反応槽に滴下したけい酸ナトリウムの滴が表面張力の関係で、反応に伴い丸いシリカゲルの粒子になる。生成したゲルは反応槽に於いて凝固が進み、けい酸と

水が縮合して Si-O-Si 結合を形成し、シリカゲルの骨格を形成する。

生成したシリカゲル粒子を洗滌槽 (5) に移して、多量の水で反応により生成した Na_2SO_4 を洗い落してから弱酸性の水溶液による固化処理を行う。洗滌・固化処理はシリカゲルの H^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} イオン量を制御して、細孔のサイズを決定する重要な工程である。

洗滌・固化処理を経たシリカゲルは再び水で洗滌し、脱水してからトレーに乗せ、乾燥室 (6) に移し、150~200°Cで乾燥・活性化される。

乾燥したシリカゲルは篩 (7) でサイズごとに分けて、製品として出荷する。

3. 注意事項

① けい酸ナトリウムと硫酸との反応は放熱反応である。けい酸ナトリウムの滴下速度が速く、硫酸液が少ない場合は、反応熱により液温が高くなり、シリカヒドロゲルの形成と凝固速度が遅くなり、形の揃っていない不良品が増加する。一方、反応槽の液温が低い場合は、形成したシリカヒドロゲルの粘度が高くなり、細孔のサイズが小さくなる傾向がある。

② けい酸ナトリウムが滴下してから凝固したシリカゲル粒子を洗滌槽に移すまでに反応槽での凝集・造粒時間は非常に重要である。凝集・造粒時間が短すぎる場合は、反応が不充分で、形成された粒子の強度が不足で、次の洗滌工程に於いて、粒子に気泡が発生し、破碎しやすい。従って、反応槽での滞在時間を長くした方がよい。

③ 固化処理はシリカゲルの細孔サイズを決定する工程である。シリカゲルの網状空間構造を形成する骨格の成長速度が抑制される場合は、形成した細孔サイズが小さく、A型シリカゲルとなる。逆に骨格の成長速度が速く、大きくできた場合は、形成した細孔サイズが大きく、B型シリカゲルとなる。

従って、A型シリカゲルを製造する場合は、硫酸ナトリウムを洗い落した後、硫酸で弱酸性に調節した水で粒子を1~8時間漬け、 H^+ イオンの存在により骨格の成長を抑制して、サイズの小さい細孔を形成させる。B型シリカゲルを製造する場合は、熱水で洗滌した後、まず水酸化ナトリウムまたはアンモニア水で弱アルカリ性に調節した水で1~2時間漬けて、骨格の成長を促進し、細孔のサイズを大きくしてから硫酸で弱酸性に調節した水で1~8時間漬ける。

④ 乾燥工程に於いて、シリカゲルが水分の蒸発に伴い、ゲル粒子を形成する骨格が収縮し、細孔サイズが大きくなる。従って、A型シリカゲルの場合は乾燥温度を低く(200°C以下)、細孔のサイズを抑え、B型シリカゲルの場合は乾燥温度を高く設定して、細孔のサイズを拡大する必要がある。

篩分けしたシリカゲル粒子は乾燥剤等にして出荷するが、粒の不ぞろい粒子、空洞のある粒子、破碎した粒子等の不良品は粉碎機で粉碎して、シリカゲル粉として利用する。