



# 珪酸カリウム含水結晶の製造方法

## A Production Method of Hydrous Potassium Silicate Crystals

徳永 隆章, 前島 邦明

Takaaki TOKUNAGA and Kuniaki MAEJIMA

### 1 はじめに

珪酸アルカリの含水結晶としては、メタ珪酸ナトリウム 9 水塩 ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), メタ珪酸ナトリウム 5 水塩 ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), セスキ珪酸ナトリウム 5 水塩 ( $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) が従来より良く知られている。J. G. Vail は結晶質珪酸アルカリに関する詳しい解説をしており、珪酸カリウムについては、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  や  $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の存在が記載されているが、これらは 200 °C 以上の水熱条件下で得られ、常温、常圧下での珪酸カリウム含水結晶についてはその存在が知られていない<sup>1)</sup>。

そのような状況のため、珪酸ナトリウム含水結晶を配合した粉体商品は市場に多くあるが、珪酸カリウムを必要とする商品は液体製品に限られ、取り扱い上の不利から用途が限られていた。また、結晶は母液より純度が高く、再結晶を繰り返すことで高純度の珪酸アルカリを得ることが出来るが、珪酸カリウムは結晶化が無かったため、高純度製品の製造には高純度の原料を使うという、稚拙な方法しかなかった。

著者らは、珪酸カリウムに関する研究を長期に渡って行ってきたところ、珪酸カリウム含水結晶を発見し、またその工業的製造方法も見いだすことが出来たのでここで報告する。

### 2 実験および結果

#### 2.1 珪酸カリウム含水結晶の調製

##### 2.1.1 種晶を用いない調製法

$\text{K}_2\text{O} \cdot 0.498\text{SiO}_2 \cdot 5.58\text{H}_2\text{O}$  で表されるモル組成を有する珪酸カリウム水溶液 100 g をガラスビーカーに取り、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3.88\text{SiO}_2 \cdot 46.45\text{H}_2\text{O}$  で表されるモル組成を有する珪

酸カリウム水溶液 5 g をガラスビーカーの側壁を伝わらせて静かに添加した。比重差により二液は混合せず上下二層になった。このまま、攪拌することなく、室温で 120 時間静置することにより二液界面で珪酸カリウム含水結晶を析出させた。析出した結晶は吸引濾過により母液から分離した。

##### 2.1.2 種晶を用いる低温調製法

$\text{K}_2\text{O} \cdot 0.498\text{SiO}_2 \cdot 5.58\text{H}_2\text{O}$  で表されるモル組成を有する珪酸カリウム水溶液 1000 g をガラスビーカーに取り 10 °C に冷却し、2.1.1 で得られた珪酸カリウム含水結晶 5 g を投入した。10 °C を維持したまま 5 時間攪拌を続けることにより珪酸カリウム含水結晶を析出させた。析出した結晶は遠心濾過により母液から分離した。

##### 2.1.3 種晶を用いる室温調製法

$\text{K}_2\text{O} \cdot 0.498\text{SiO}_2 \cdot 5.58\text{H}_2\text{O}$  で表されるモル組成を有する珪酸カリウム水溶液 1000 g をガラスビーカーに取り、20 °C の条件下 2.1.1 で得られた珪酸カリウム含水結晶 5 g を投入した。20 °C を維持したまま 5 時間攪拌を続けることにより珪酸カリウム含水結晶を析出させた。析出した結晶は遠心濾過により母液から分離した。

#### 2.2 結晶の X 線回折

結晶の粉末 X 線回折測定は粗大結晶を軽くアルミナ乳鉢で粉碎し、粉末結晶はそのままサンプルとし、理学電機製 (RINT - 2400) 粉末 X 線回折装置にて  $\text{Cu K} \alpha$  1, 20 kV, 10 mA の管球条件で、スキャンスピード 4 °/min にて 2 θ 5 ~ 80 ° を走査して粉末 X 線チャートを得た。2.1.1 ~ 2.1.3 の結晶について粉末 X 線回折測定を行った結果を Table 1 に示す。Fig. 1 には 2.1.3 の結晶のチャート図を示す。

Table 1 X-ray diffraction powder data of hydrous potassium silicate crystals.

Crystal is synthesized by method 2.1.1. Crystal is synthesized by method 2.1.2.

Crystal is synthesized by method 2.1.3.

Crystal			Crystal			Crystal		
2	d/		2	d/		2	d/	
<u>8.30</u>	<u>10.6</u>	<u>38</u>	<u>8.36</u>	<u>10.6</u>	<u>58</u>	<u>8.38</u>	<u>10.5</u>	<u>82</u>
<u>16.7</u>	<u>5.31</u>	<u>44</u>	<u>16.7</u>	<u>5.30</u>	<u>70</u>	<u>16.7</u>	<u>5.30</u>	<u>100</u>
18.7	4.75	11	18.7	4.74	18	18.7	4.74	9
19.0	4.66	12						
23.3	3.82	47	23.8	3.74	10	23.3	3.81	5
<u>25.2</u>	<u>3.54</u>	<u>17</u>	<u>25.2</u>	<u>3.53</u>	<u>23</u>	<u>25.2</u>	<u>3.52</u>	<u>47</u>
25.5	3.49	21	25.3	3.52	12			
<u>26.5</u>	<u>3.36</u>	<u>39</u>	<u>26.6</u>	<u>3.35</u>	<u>100</u>	<u>26.6</u>	<u>3.35</u>	<u>40</u>
28.4	3.14	28						
30.0	2.97	10						
30.9	2.90	23						
32.6	2.74	20						
32.9	2.72	39						
33.1	2.71	48						
33.2	2.70	41						
<u>33.5</u>	<u>2.67</u>	<u>100</u>	<u>33.5</u>	<u>2.67</u>	<u>21</u>	<u>33.5</u>	<u>2.67</u>	<u>10</u>
			33.6	2.67	18			
35.0	2.56	17	34.8	2.57	10			
36.9	2.44	58						
37.3	2.41	14	37.6	2.39	8			
<u>37.9</u>	<u>2.37</u>	<u>16</u>	37.8	2.38	32	37.7	2.38	6
			<u>37.9</u>	<u>2.37</u>	<u>40</u>	<u>37.9</u>	<u>2.37</u>	<u>15</u>
38.8	2.32	11						
<u>43.4</u>	<u>2.08</u>	<u>57</u>	<u>43.5</u>	<u>2.08</u>	<u>25</u>	<u>43.5</u>	<u>2.08</u>	<u>19</u>
43.5	2.07	22	43.6	2.07	13	43.6	2.07	11
44.5	2.04	10						
44.6	2.03	11						
46.6	1.95	12	46.1	1.97	8	46.1	1.97	8
48.2	1.88	13						
48.6	1.87	12	48.5	1.88	17	48.5	1.87	6
51.9	1.76	10	51.7	1.77	11	51.7	1.77	13

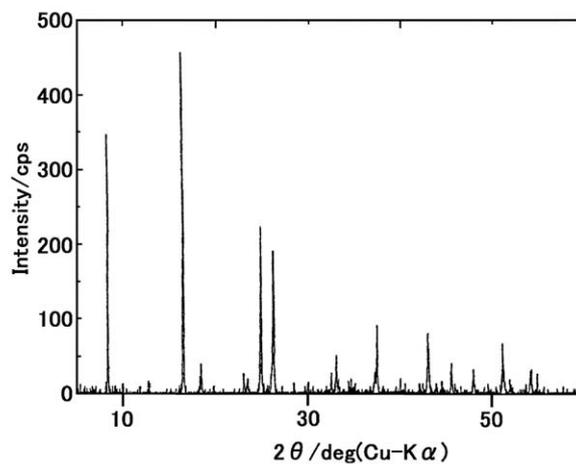


Fig.1 X-ray diffraction pattern of crystal .

## 2.3 結晶の成分分析

2.1.1～2.1.3の結晶～におけるモル組成及び不純物含有量の結果を Table 2 および Table 3 に示す。結晶の化学成分の分析方法は  $K_2O$  成分量および不純物含有

量は結晶を純水に溶解した後、ICP 発光分析法により定量した。 $SiO_2$  成分量は JIS K 1408(1966)記載の方法に準じて定量した。 $K_2O$  成分量と  $SiO_2$  成分量の合計を 100% から減じた値を  $H_2O$  成分量とした。

Table 2 Mole ratio of hydrous potassium silicate crystals.

	$K_2O$	$SiO_2$	$H_2O$
Crystal	1.00	0.94	9.33
Crystal	1.00	0.77	5.30
Crystal	1.00	0.92	4.52

Table 3 Contents of impure components of hydrous potassium silicate crystal.

	Mg/ppm	Ca/ppm	Al/ppm	Fe/ppm
Raw material( potassium silicate solution )	10.5	11.0	9.1	3.2
Crystal	0.9	0.9	1.0	0.09

## 3 考 察

珪酸カリウム含水結晶は、 $K_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$  ( $n$  は 0.5～1.1,  $m$  は 3～10) で表されるモル組成を有しており、結晶 と は  $n$  が 1 に近いのでメタ珪酸カリウム含水塩 ( $K_2O \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$ ,  $m$  は 3～10) が主体の結晶であり、結晶 は  $n$  がセスキの 0.67 に近いのでセスキ珪酸カリウム 5 水塩 ( $3K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 5H_2O$ ) が主体の結晶である。 と は  $m$  が異なり、 は 9 水塩、 は 4 水塩と推定される。 $n$  と  $m$  が歯切れの悪い数値になっているのは、これらの珪酸カリウム含水結晶が結晶成分以

外に付着母液に由来する微量成分として水分、 $KOH$ 、 $NaOH$ 、 $SiO_2$ 、 $CO_2$  (炭酸根)、炭酸カリウムを含有するためと推定される。ナトリウム塩の晶析でも同様の精製が行われるが、今回のレベルよりは低い効率になる。

珪酸カリウム含水結晶の不純物含有量は、Table 3 に記載したように極めて低く、晶析による精製が行われたことが判る。今回測定した 4 元素以外の元素でも同様の効果が期待できる。

今回調製した珪酸カリウム含水結晶は、粉末 X 線回折図形において少なくとも Table 4 に示す 7 本の回折線を有する。

Table 4 Main X-ray diffraction peak of hydrous potassium silicate crystal.

2	d/	
$8.3 \pm 0.1$	$10.6 \pm 0.1$	strong
$16.7 \pm 0.1$	$5.29 \pm 0.05$	strong
$25.2 \pm 0.1$	$3.53 \pm 0.05$	Strong or weak
$26.6 \pm 0.1$	$3.35 \pm 0.05$	strong
$33.5 \pm 0.1$	$2.67 \pm 0.05$	Strong or weak
$37.9 \pm 0.2$	$2.37 \pm 0.05$	Strong or weak
$43.4 \pm 0.2$	$2.08 \pm 0.05$	Strong or weak

Table 1 で示したように、回折線には変化が現れるため、その共通部分である 7 本の回折線を Table 4 のように、物質の特定因子とした。また、実験で得られた Table 1 の回折線はそれぞれ相対強度や回折線位置が異なっている。含水量が少なくなるにつれて回折線は数が減り、成分分析では結晶 と がメタ珪酸カリウムであるが、回折線ではセスキ珪酸カリウムの結晶 と が結晶 と より一致していることが分かる。

#### 4 結 論

珪酸カリウム含水結晶の製造方法は、珪酸カリウム含水結晶が存在しない場合と既にある場合との 2 種類ある。

珪酸カリウム含水結晶が存在しない場合には、 $K_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$  ( $n$  は 0.4 ~ 1.0,  $m$  は 3 ~ 7) で表されるモル組成を有する珪酸カリウム水溶液と  $K_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$  ( $n$  は 3.4 ~ 4.1,  $m$  は 20 ~ 50) で表されるモル組成を有する珪酸カリウム水溶液を非攪拌下に接触させて、室温で数時間ないし数日間静置して珪酸カリウム含水結晶を析出させる。2 液を一緒にした後すぐに攪拌をして均一に混合すると析出は起こらない。温度は室温以下が好ましく、高いほど結晶の収率が低下する。析出した結晶は濾過または遠心分離のような方法で母液から分離することによって珪酸カリウム含水結晶を得ることができる。

珪酸カリウム含水結晶が既にある場合には、 $K_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$  ( $n$  は 0.4 ~ 1.0,  $m$  は 3 ~ 7) で表されるモル組成を有する珪酸カリウム水溶液に、珪酸カリウム含水結晶を添加して、室温で数時間ないし数日間攪拌を続け珪酸カリウム含水結晶を析出させる。セスキ組成の含水塩を得る場合には、温度は 20 以下で析出させ、メタ組成の含水塩を得る場合には、20 以上で析出させるが、温度が高いほど結晶の収率が低下する。析出した結晶は濾過または遠心分離のような方法で母液から分離し珪酸カリウム含水結晶を得ることができる。

得られた結晶は不純物含有量が極めて低い。珪酸カリウム水溶液には、今回分析した 4 元素の不純物以外にも、Ti, Mn, Ni, Cu, Zn 等の元素が微量存在している。本報告は、これらの微量元素の低減の可能性を示した。

珪酸カリウム含水結晶は不純物含有量が少なく、食器や厨房器具の洗浄剤原料、電子部品の脱脂・親水化表面処理剤原料、食品プラントなどの殺菌洗浄剤原料、金属・プラスチック製品の油汚れ用洗浄剤原料、各種粉体の分散剤、高純度珪酸アルカリ用原料などの分野において有用である。

#### 文 献

- 1) J. G. Vail, "Soluble Silicates", ACS Monograph Series, Vol. 1, Reinhold, New York( 1952 ) p.108-150.



著 者  
氏名 徳永 隆章  
Takaaki TOKUNAGA  
所属 化学品事業本部  
研究開発部  
第一グループ



著 者  
氏名 前島 邦明  
Kuniaki MAEJIMA  
所属 化学品事業本部  
研究開発部