

PNC ZJ 1602 98-003

セメント起源微粒子の挙動に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
Σ	J1602 98-003	98.03 18
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1993年3月

東京大学大学院工学系研究科

システム量子工学専攻

田中研究室

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないように特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。(注)

〒107-8445 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

セメント起源微粒子の挙動に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1998年3月

東京大学大学院 工学系研究科
システム量子工学専攻
田中研究室

セメント起源微粒子の挙動に関する研究

田中 知^{*}, 長崎 晋也^{*}

要旨

放射性廃棄物の地層処分には、セメント系材料の使用が考えられており、セメント系材料の溶解挙動、核種吸着に関して様々な研究がなされている。セメントを構成するシリカはアルカリ溶液中でコロイド粒子を放出する可能性を指摘されており、その場合セメントの溶解挙動や核種移行に影響を与えることが考えられる。しかしGreenbergらはpHを変化させたシリカ溶液の光散乱実験を行い、 $\text{pH} > 10.5$ の溶液ではシリカコロイドの形成はないと結論づけている。そこで本研究ではOPCセメント溶液、シリカ溶液を限外ろ過したフィルターをSEM観察することで、セメント溶解液中にコロイド状の生成物が存在しないことの確認を行った。

本報告書は、東京大学工学部が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：090 D 0238

事業団担当部課室および担当者：環境技術開発部 処分システム解析室 石黒勝彦

※：東京大学大学院 工学系研究科 システム量子工学専攻

Behavior of Fine Particle Originated from Cement

Satoru Tanaka[※]

Shinya Nagasaki[※]

Abstract

Cementitious material will be used for radioactive waste geological disposal and various research have been performed onto dissolution and adsorption behavior of cementitious material. The possibility has been pointed out that the silica which consists cement generates colloid particles in alkaline solution. In this case, it is thought that colloid generation influence dissolution of cement and migration of radionuclides. However, from the light scattering experience of silica solutions which had various pH, greenberg *et al.* have concluded that silica colloids do not generate in the solution at $\text{pH} > 10.5$.

In this study we confirmed that there was no colloid generation in cement dissolution system by SEM observations of filters by which cement solution and silica solutions was ultrafiltered.

Work performed by the Faculty of Engineering, the University of Tokyo under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison: Isolation System Analysis Section, Waste Technology Development Division, Tokai Works, Katsuhiko Ishiguro

※: The Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

目次

第1章 緒言	
1-1 序	1
1-2 研究の目的	2
1-3 研究内容	3
1-4 研究スケジュール	3
参考文献	5
第2章 セメント溶解液のコロイド確認実験	
2-1 序	6
2-2 実験方法	8
2-3 実験結果	9
2-4 結論	10
参考文献	11
図表	12
第3章 高pHシリカ溶液のコロイド確認実験	
3-1 序	13
3-2 実験方法	14
3-3 実験結果	16
3-4 考察	18
3-5 結論	22
参考文献	24
図表	25

第1章 緒言

1-1 序

放射性廃棄物の地層処分においてセメント系材料は、固化媒体、充填材、構造材といった用途で用いられることが考えられている。ここでセメントには、核種のセメントへの吸着、多孔質媒体であるセメントの間隙への核種の閉じ込め、セメントの溶解による高pH環境での放射性核種の溶解度の低減、更に溶解したセメントが表面に再沈殿を生じた場合には、核種の共沈といった、幾つかの放射性核種の保持性能が期待されている。以上はすべてセメント系材料の溶解と密接に結び付いており、非調和溶解であるセメントの溶解挙動を正確に予測することが、廃棄物処分システムの安全評価を行う際に非常に重要であると考えられる。セメント溶解モデルとしてはBerner[1], Atkinson[2]といった研究者により提案されたものがあるが、いずれも平衡論からのアプローチであり、近年実験的に確認された、セメントが表面より序々に溶解し元素分布に勾配が生じるという現象[3]を記述することができず、平衡論と速度論をカップリングしたセメント溶解モデルをつくる試みがなされている。

この中で、セメントを構成する主成分の一つであるシリカは、セメント系材料溶解系の特徴の一つである、アルカリ溶液中でコロイド粒子を放出する可能性を指摘されており、その場合セメントの溶解挙動や核種移行に影響を与えることが考えられる。しか

しGreenbergら[4~7]はシリカコロイドに関して一連の研究を行い、 $\text{pH} > 10.5$ の溶液ではシリカコロイドの形成はないと結論づけている。但しこれらの実験においては、1) シリカ溶液中でのシリカコロイドの確認を行うのに、シリカ溶液の光散乱や電気伝導度測定といった手法を用いているが、この様な方法でコロイド粒子の存在の有無を議論することの妥当性、2) 溶液の pH を変化させるのには $\text{Na}(\text{OH})$ 溶液を用いているが、セメント溶解液に含まれる Al, Fe といった共存イオンの影響がコロイドの生成に影響を与える可能性がある、といった問題があると考えられる。そこで、実際のセメント溶解液を用いた、コロイド確認実験を行う必要性があると考えられる。

1-2 研究の目的

高 pH 環境で特徴づけられる、セメント-水系におけるシリカコロイドの存在の有無を普通ポルトランドセメント溶解液を限外ろ過し、その限外ろ過フィルターのSEM観察、及びろ液中の Ca 濃度、 Si 濃度をICPにより測定することで確認する。また溶液中のコロイドの存在の確認を、溶液を限外ろ過したフィルターのSEM観察により行う妥当性の確認と、シリカコロイドの生成条件に与える pH への依存性について調べるために、 NaOH 系の pH 緩衝溶液を用いてシリカ溶液を作成し、この溶液を限外ろ過したフィルターのSEM観察を行う。

1-3 研究内容

本研究内容は以下の通りである。

- (1) 普通ポルトランドセメント溶解液を限外ろ過したフィルターをSEM観察，ろ液中のCa濃度，Si濃度のICP測定を行うことで，セメント溶解液中のコロイド粒子の存在の有無を確認する。
- (2) pHの異なったシリカ溶液を作成し，この溶液を限外ろ過したフィルターをSEM観察することで，限外ろ過フィルターのSEM観察によるコロイド粒子確認の妥当性の検証を行い，同時にシリカコロイドの生成条件に対するpH依存性を調べた。

1-4 研究スケジュール

本研究は，以下のスケジュールにて実施した。

- (1) 平成9年9月 ～ 10月

セメント溶解液のコロイド確認実験。

(2) 平成9年11月 ～ 平成10年1月

シリカ溶液のコロイド確認実験。

(3) 平成10年2月 ～ 3月

上記の研究成果をまとめ、報告書を作成。

参考文献

- [1] Berner, U.: Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment, WASTE MANAGEMENT, 12, 201-219 (1992)
- [2] Atkinson, A. et al.: Evolution of pH in radwaste repository, AERE R12594, United Kingdom Atomic Energy Authority (1988)
- [3] 芳賀和子：私信
- [4] Greenberg, A. et al.: The depolymerization of silica in sodium hydroxide solutions, Journal of Physical Chemistry, 61, 960-965 (1957)
- [5] Sidney, A. et al.: The polymerization of silicic acid, Journal of Physical Chemistry, 59, 435-440 (1955)
- [6] Sidney, A. et al.: The chemisorption of calcium hydroxide by silica, Journal of Physical Chemistry, 60, 325-330 (1956)
- [7] Greenberg, A. et al.: The nature of the silicate species in sodium silicate solution, Journal of the American chemical society, 80, 6508-6511 (1958)

第2章 セメント溶解液のコロイド確認実験

2-1 序

放射性廃棄物の処分時においてセメント材料は、廃棄物の固化媒体あるいは処分場構造物として、使用されることが考えられている。この際セメントは次の二つの放射性核種の隔離機能を期待されている。すなわち物理的なバリア機能と化学的なバリア機能である。後者の化学的なバリア機能は物理的なバリアの機能が低下した場合においても、セメント成分が放射性核種を化学的に閉じ込め、環境への核種の放出を遅延させる効果をもつことを指し、セメント材料への放射性核種の収着、あるいはセメントが溶解する際の高pH環境に起因する。そこでセメント材料の溶解を把握し、数千年以上の長期間にわたる経時変化を予測する必要がある。

セメント[1]とはCa, Si, Alを主成分とする粉末状の無機物である。これと砂、砂利、水を適当な割合で混練し、硬化させたものがコンクリートであり、この硬化はセメントが水和し、砂や砂利を固着させることにより発現される。以下にこのセメントの水和機構について記述する。なおここでは、一般に広く用いられているOPC(普通ポルトランドセメント)を取り上げることとする。

OPCは石灰石、粘土、ケイ石、酸化鉄等を混合し微粉碎し、プレヒーターをへてロータリーキルンに送り、約1450℃の高温で焼成した後クーラーで急冷するという方法で

生成されるクリンカーに、3～5%の石膏を混入して得る。このOPCは、alite($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系固溶体: C_3S)、belite($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系固溶体: C_2S)、aluminate phase($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体)、ferrite phase($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系固溶体)により成る。この他にもOPC中には MgO 、 K_2O 、 Na_2O などの化合物が含まれており、この重量比にして数%の混合物によりセメントの化学的性質は大きく影響を受ける。実際に使用する際には、このクリンカーにW/C比0.3～0.7（水とセメントの重量比）水、砂、砂利を混入して、水和反応を起こすさせることで硬化させ使用する。この際生成する主要な水和物としては $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-H ($\text{Ca}_{0.8-1.5} \cdot \text{Si} \cdot \text{H}_2\text{O}_{1.0-1.5}$)、ettringite($\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)、monosulfate-hydrate($\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)がある。

シリカコロイド生成のpH依存性に関する既往の研究では、NaOH系シリカ溶液を用いている。そこで複雑な組成の固相をもつセメント水和物の溶解液、すなわち多様なイオン種を含む溶液においては、シリカコロイドの生成条件をpHのみで評価しえない可能性が生じる。そこで本章ではOPC水和物を1年間浸漬させた溶液に、コロイドが存在するかについて実験により確認を行った。

2-2 実験方法

OPCを窒素雰囲気中で28日間水和養生させ、粒径0.09mm以下に粉碎後、液固比2000[g/g]で1年間蒸留水に浸漬させた溶液中に、シリカコロイドが生成しているかの確認を行った。なおこのサンプルは秩父小野田株式会社より提供して頂いた。この粒径の細かいOPC水和物粉末試料の浸漬液を用いた理由は、粒径の粗い粉末試料や平板試料の浸漬液に比べ溶液中のSi濃度が高く、シリカコロイドの生成する可能性が最も高いと考えられるからである。

窒素雰囲気グローブボックス内に保管されていた溶液を、グローブボックス内で孔径 $0.45\mu\text{m}$ のPTFE製メンブランフィルターでろ過し、その後遠心分離型の限外ろ過ユニットに封入、グローブボックス外に出し遠心分離機により、限外ろ過を行った。その後ろ液を1N-HClで調整し、ICPでCa濃度、Si濃度を測定した。また限外ろ過ユニットをグローブボックス内の真空乾燥機内で1晩乾燥させ、外に出してからフィルターを取り出しPt-Pdを蒸着させ、SEMで観察を行った。なおこのSEM観察には、秩父小野田株式会社の施設を使用させて頂いた。また限外ろ過には、MILLIPOREのウルトラフリーCLの分画分子量1万と3万のものを用いた。

2-3 実験結果

ろ液のICP測定結果を標準偏差(3回測定)と共に表2-1に示す。ここでA,Bは同じ条件で作成した、別々の資料で、後ろに何もついていない数値が遠心分離だけの試料、0.45が遠心分離後0.45 μ mのPTFEフィルターでろ過したもの、3万、1万のものがPTFEフィルターでろ過した後、各々分画分子量3万、1万の限外ろ過を行ったものである。この結果ではシリカコロイドが存在する場合に予想される、限外ろ過後のSi濃度の現象は見られなかった。又、SEMによりフィルターを観察した結果、特にコロイドらしいものは見られなかった。

□

2-4 結論

セメント-水系におけるシリカコロイド存在の有無を確認するために、窒素雰囲気グローブボックス内で保存されていたセメント溶解液の限外ろ過を行い、溶液分析および、限外ろ過フィルターのSEM観察を行った。その結果は以下の通りであった。

(1) 遠心分離により固液分離したセメント溶解液、セメント溶解液を孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のPTFEフィルターでろ過したろ液、このろ液を分画分子量1万、および分画分子量3万の限外ろ過フィルターでろ過したろ液のICP測定の結果、Ca濃度、Si濃度に有意な差は見られなかった。シリカコロイドが溶液中に存在しているならば、限外ろ過前後でSi濃度の減少が予測されるため、セメント溶解液中にはシリカコロイドが存在しないことが示唆された。

(2) セメント溶解液を限外ろ過したフィルターのSEM観察の結果、フィルター表面にはコロイドらしい物が確認されなかった。このことと(1)での結果と併せて、セメント溶解液中にはコロイドが存在しないことが考えられる。

参考文献

- [1] 荒井康夫：“セメントの材料化学”，（改訂2版），（1991），大日本図書.

表2-1 OPC水和物侵漬液 ICP測定結果[ppm]

	A	A,0.45	A,3万	A,1万
Ca	52.3±0.413	51.8±0.869	51.5±0.696	51.9±0.677
Si	2.56±0.033	2.57±0.080	2.69±0.126	2.97±0.106

	B	B,0.45	B,3万	B,1万
Ca	52.0±0.162	52.3±0.845	51.1±0.564	52.1±1.589
Si	2.68±0.016	2.58±0.045	2.70±0.091	3.04±0.130

第3章 高pHシリカ溶液のコロイド確認実験

3-1 序

前章においては、セメント溶解液中にSiコロイドが存在するかについて確認実験を行った。しかし前章の実験だけではコロイドをろ過した後に、フィルターをSEMで観察することが可能かどうか不明なため、セメント溶解液中のコロイドが存在しないことを断言できない。そこでテトラエトキシシラン(TES: $(C_2H_5O)_4Si$)を加水分解させることでシリカコロイド溶液を作成し、この溶液を限外ろ過したフィルターのSEM観察を行うことで、SEMによりフィルター上のコロイドを観察することが可能かどうかの確認と、コロイド生成に与えるpHの影響について調べた。

3-2 実験方法

pHを変化させたシリカ溶液中でのコロイドの確認を行う為、窒素で空気を置換したグローブボックス中で、TESを純水中に投入し、幾つかのpH、濃度条件で加水分解させシリカコロイドを形成させ、溶液を限外ろ過したフィルターのSEM観察を行った。

pHの緩衝溶液としてはpH8.5~9.5には0.1Mホウ酸、0.1MKCl、0.1MNaOH溶液を、pH10.0~10.80には0.025Mホウ砂、0.1MNaOH溶液を、pH11.0~12.0には0.05MNa₂HPO₄、0.1MNaOH溶液を用いた。なおイオン強度0.13のpH12.0溶液以外のそれぞれの溶液では、イオン強度が0.1で一定になるようにNaClを加えた。

さらに溶液中シリカ濃度の影響をみるために、各々のpH条件で3種類の濃度変化させた溶液を作成した。具体的にはシリカ濃度が450ppmになるAタイプサンプルとして溶液15mLに0.5mLのTESを投入、シリカ濃度が45ppmになるBタイプサンプルとして溶液15mLに0.05mLのTESを投入、シリカ濃度が3.8ppmになるCタイプサンプルとして溶液70mLに0.02mLのTESを投入した。これらのサンプル作成条件について表3-1にまとめる。

このようサンプルを作成後、一週間静置させ孔径0.45 μ mのcellulose nitrate membrane filterによりろ過後、分画分子量1万の限外ろ過フィルター(Millipore

molcut2)でろ過し，第2章での実験と同様にSEMで限外ろ過フィルターを観察した。この際導電性を採るためフィルターにはPt-Pdを蒸着させた。

3-3 実験結果

サンプルA(シリカ濃度450ppm)では初期pH9, 9.5溶液で粒径20nm程度のコロイドのフィルトレーション, 凝集が見られた(図3-1~4)。初期pH溶液が10, 10.5のサンプルでは粒径100nm以上の粒子が生成していた(図3-5~6)。初期pHが10.8の溶液ろ過フィルターでは表面に平面的な生成物が観察された(図3-7)。初期pH12溶液では粒径100nm以上の生成物や(図3-8~9), 数 $100\mu\text{m}^2$ 以上の平板を形成している状態が見られた(図3-10)。

サンプルB(シリカ濃度45ppm)ではpH8.5, 9.5, 10, 10.5で表面上の平面的な生成物の成長が見られた(図3-11~13)。

サンプルC(シリカ濃度3.8ppm)ではpH8.5, 10の観察をおこない, 沈澱物が見られた(図3-14~15)。

これらの溶液のpHは投入されたシリカが酸として働く為, TESが投入される前のpH緩衝溶液での値に比べると, 若干小さな値へと変動している。従ってこの変動が生じたのち平衡に達した状態でのpHを地球化学計算コード「PHREEQE」[1]により計算した。この計算結果と, 限外ろ過フィルター表面をSEM観察したときにみられた様子, とを図3-16にまとめた。

サンプルAの初期低pH領域でのSEM結果はシリカコロイドが限外ろ過され、フィルター表面で凝集したものが観察されたと考えられる。pHが高い領域の平面的な生成物の成長は大きさが $0.45\mu\text{m}$ 以上であり、限外ろ過中に生成した可能性が高いと考えられる。従って、溶液中ではシリカコロイドの生成はなく、限外ろ過の過程でフィルター表面の影響、緩衝溶液中の共存核種の影響、あるいは溶液中のシリカイオン、モノマーがフィルターに吸着された結果濃縮がおきた、といった理由により生成したのではないかと考えられる。

サンプルBでは観察したすべてに平面的な成長が生じていた。アモルファスシリカの溶解度は100ppm程度であるため、これもサンプルAと同様の理由で生じたと考えられる。

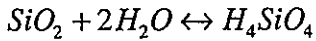
これらの結果より、溶液中で分散しているシリカコロイドはpHの高い領域では存在しないと考えられる。

3-4 考察

本章で得られた結果は、高pH溶液中でのシリカ溶液のコロイドが分散した形では存在しない事を示唆している。そこで地球化学計算コード「PHREEQE」を用い、アモルファスシリカ溶解度のpH依存性を計算することで、シリカコロイドの生成条件に与えるpHの影響、フィルター表面での生成物について検討した。

地球化学計算コードPHREEQEとは、鉱物の溶解、溶液中での元素の化学形態を平衡論的観点から推察するコードである。平衡状態にある系の化学組成の推定方法には2通りあり、1つはPHREEQEが採用している平衡定数を用いる方法、もうひとつは系の自由エネルギーを用いる方法である。平衡定数法は質量作用の法則と物質収支から非線形の連立方程式をたて、これをNewton-Raphson法などの数値解法を用いて解くことにより、溶液中の化学組成を推定する方法である。従って、鉱物の溶解・沈澱反応あるいは溶液中の元素の化学形態を計算するためには、鉱物の溶解・沈澱反応の平衡定数および、それぞれの元素におけるイオン種生成反応の平衡定数が必要となる。今回の計算においてはアモルファスシリカ溶解反応の平衡定数については文献値[2]を採用し、イオン種生成反応の平衡定数に関しては、PHREEQEのオリジナルデータを使用した。これらの値を表3-2に、計算結果を図3-17に示す。

この結果をみると、アモルファスシリカの溶解度はpHが9付近までは約100ppm程度であり、pHが9を超える領域からは急激に溶解度が大きくなっている。固相SiO₂の活量は常にであり、



によりH₄SiO₄の活量はほぼ一定に保たれる、一方シリカのアニオンである、H₃SiO₄⁻、H₂SiO₄²⁻はpHの増加に伴い増加し、結果トータルの溶液中シリカ濃度はpH 9 付近におけるシリカアニオンの急激な増加に伴い増加することとなる。

このシリカアニオン濃度の急激な増加は、以下の様に化学種濃度、平衡定数の対数をとることにより、容易に理解される。

表3-2によりH₃SiO₄⁻、H₂SiO₄²⁻の濃度は次のように表される。

$$[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = 10^{-2.7} \times 10^{-9.929} \times [\text{H}^+]^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 10^{-2.7} \times 10^{-21.617} \times [\text{H}^+]^{-2}$$

両式の対数をとると、

$$\log[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = -2.7 - 9.929 + \text{pH}$$

$$\log[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = -2.7 - 21.617 + 2\text{pH}$$

とpHの1次関数になることがわかる。従って高pH領域におけるアモルファスシリカの急激な溶解の促進は、pHとシリケートアニオンの生成反応平衡定数により規定されていると考えられる。

比表面積 S をもつ微粒子の溶解度 K_s は、固液界面での平均表面自由エネルギー γ 、温度 T 、気体定数 R 、比表面積が0すなわちバルクの溶解反応平衡定数 $K_{s=0}$ を用いて下式のように表される[2]。

$$\log K_s = \log K_{s=0} + \frac{\frac{2}{3}\gamma}{2.3RT} S$$

従って、高pH領域でのシリケートアニオン濃度の急激な増加に伴う、アモルファスシリカの溶解度の増加は、高pH溶液においてシリカコロイドが生成しないことに密接に結び付いている、と考えられる。

次にフィルター表面での生成物に対して、平衡計算結果より検討を行った。

図3-16~17をみるとアモルファスシリカの溶解度はpH<9の領域において、約100ppmであり、サンプルB(Si濃度45ppm)でみられた平面的な生成物は、アモルファスシリカの溶解度を下回っている。またサンプルA(Si濃度450ppm)においてもpHが11.5、すなわちアモルファスシリカ溶解度が450ppmを超えている領域においてもフィルター表面に生成物が見られた。そこでこれらの溶液においてどのような鉱物が生成する可能性があるかについてPHREEQE計算で行った。結果 Na_4SiO_4 が過飽和となりフィルター表面上に生成した可能性が考えられる。しかし限外ろ過においては加圧環境であり、又限外ろ過を行っている際に水分の蒸発が生じていることが考えられるため、PHREEQEで計算を行っているのとは異なった条件になっている可能性がある。

そこで波長分散型のXMAにより限外ろ過フィルター上の元素分布の測定を行った。その結果が図3-18~20である。ここで図3-18がSEMの写真、図3-19が分光結晶にTAPを用いて測定したNaの特性X線の写真、図3-20が分光結晶PETによるSi特性X線写真である。これを見るとSiはSEMでみられた生成物の形態に対応した像が得られており、この生成物中にSiが含まれていることが解る。一方Naの特性X線は全体で均一に放出されており、バックグラウンドによるものであり、生成物に起因するものではないと考えられる。従って、このフィルター表面における生成物は限外ろ過中に生じたアモルファスシリカであると考えられる。

なお溶液中に共存していたCl,B,K等についてもXMAによる分析を行い、生成物中に含有されていないことの確認を行った。

3-5 結論

NaOH系のpH緩衝溶液にテトラエトキシシラン(TES:(C₂H₅O)₄Si)を投入し、加水分解させることで、各種のpHシリカコロイド溶液を作成し、この溶液を限外ろ過したフィルターのSEM観察を行うことで、SEMによりフィルター上のコロイドを観察することが可能かどうかの確認と、コロイド生成に与えるpHの影響について調べた。その結果、以下の結論が得られた。

(1) 初期pHが9.0, 9.5の溶液をろ過した限外ろ過フィルターの表面には、コロイドがフィルトレートされ凝集している様子が観察され、それよりも大きなpHの溶液では粒径が大きな生成物や、フィルター表面に平面的に成長している生成物が観察された。

(2) 大きなpHの溶液をろ過したフィルター表面に見られた粒径の大きな生成物、平面的な生成物は、溶液を限外ろ過する前に前処理として行ったメンブランフィルターによるろ過で使用した、PTFEフィルターの孔径0.45 μ mよりも大きく、限外ろ過を行っている最中に生成されたものである。従って、高pH領域溶液では分散した形でシリカコロイドが存在していることはないと考えられる。

(3) 地球化学計算コード「PHREEQE」を用いた計算を行った結果、 $\text{pH} > 9$ でシリケートアニオン濃度の急激な増加に伴う、アモルファスシリカの溶解度の増加が見られ、高 pH 溶液においてシリカコロイドが生成しないことに密接に結び付いていると考えられる。

(4) XMAを用いてフィルター表面における生成物の組成を確認したところSiが観察され、限外ろ過中に圧力、蒸発、限外ろ過による濃縮等が生じアモルファスシリカが生成されたと考えられる。

参考文献

- [1] Parkhurst D.L., et al. : PHREEQE ; A computer program for geochemical calculations, USGS/WRD/WRI-81/018, U.S. Geological Survey, (1980).
- [2] Werner STUMM, J.J.MORGAN, : "AQUATIC CHEMISTRY" (1996), John Wiley & Sons, Inc

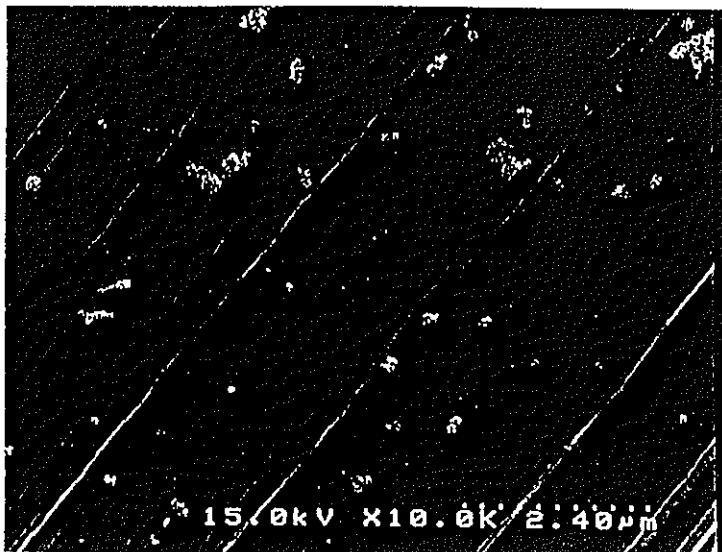


図3-1 サンプルA(Si濃度450ppm) 初期pH9溶液
限外ろ過フィルター表面SEM観察結果

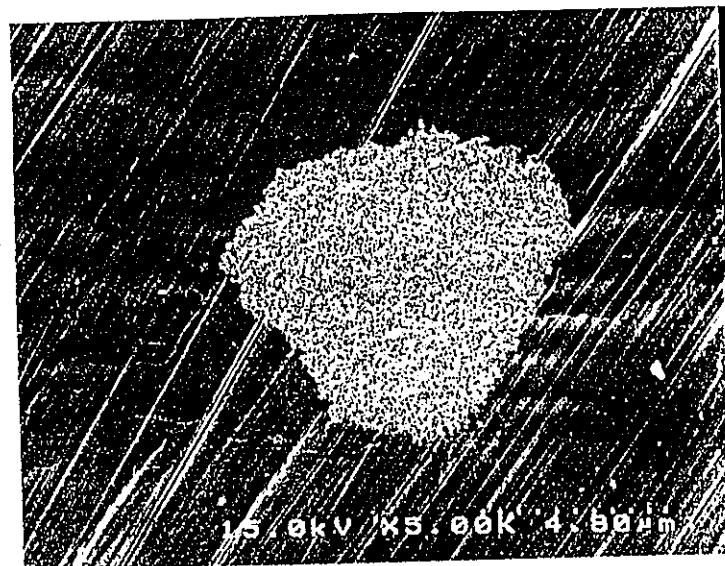


図3-2 サンプルA(Si濃度450ppm) 初期pH9溶液
限外ろ過フィルター表面SEM観察結果



図3-3 サンプルA(Si濃度450ppm) 初期pH9.5溶液
限外ろ過フィルター表面SEM観察結果

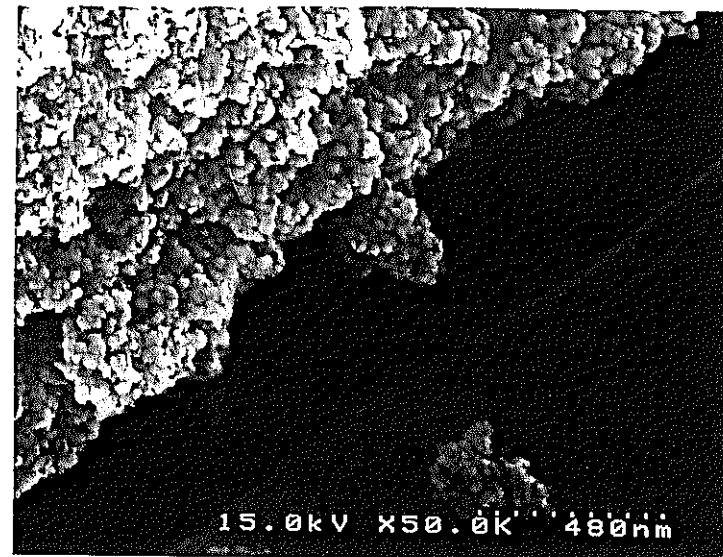


図3-4 サンプルA(Si濃度450ppm) 初期pH9.5溶液
限外ろ過フィルター表面SEM観察結果

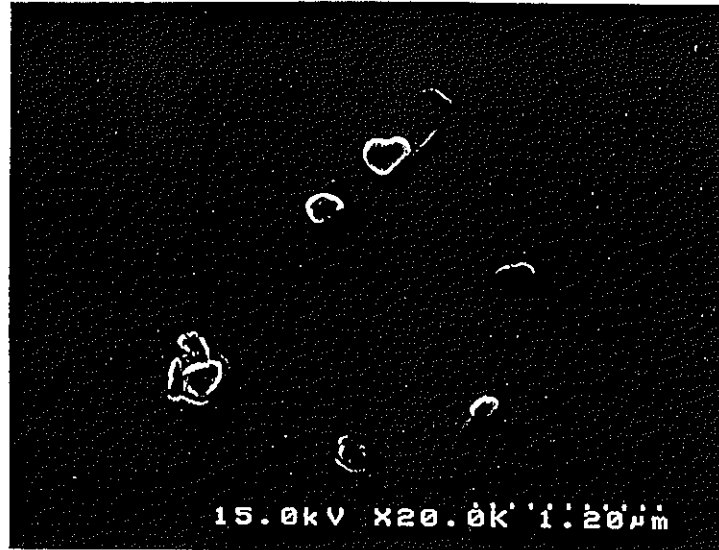


図3-5 サンプルA(Si濃度450ppm) 初期pH10溶液
限外ろ過フィルター表面SEM観察結果

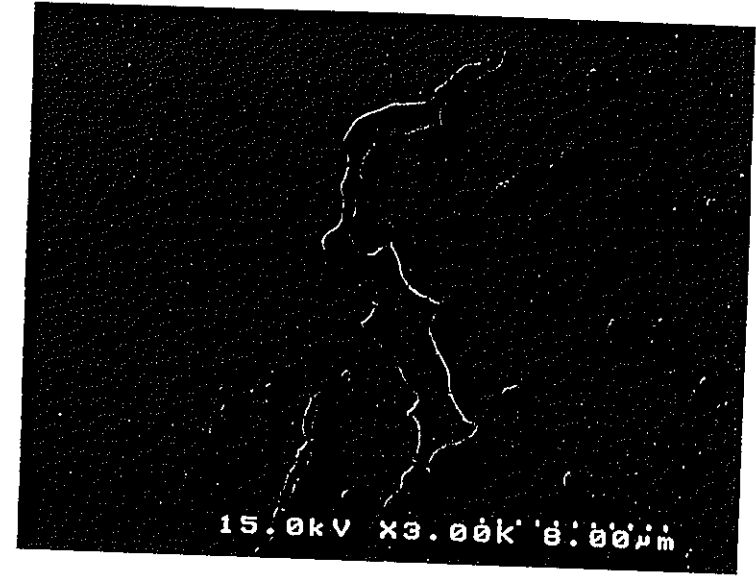


図3-6 サンプルA(Si濃度450ppm) 初期pH10.5溶液
限外ろ過フィルター表面SEM観察結果

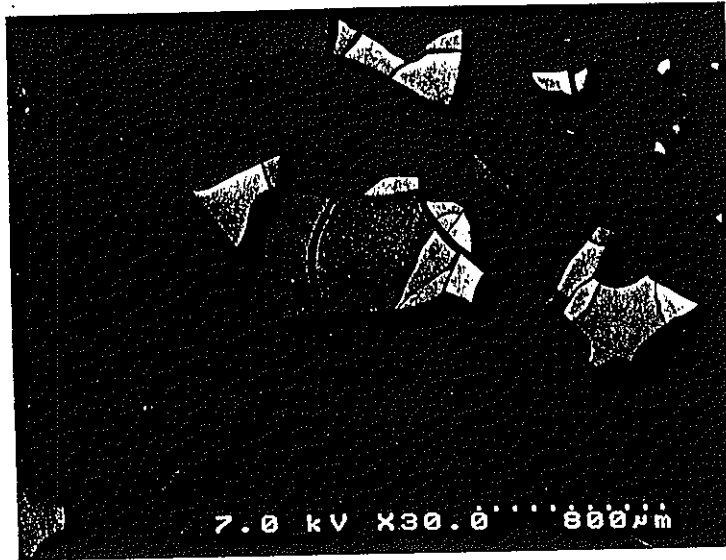


図3-7 サンプルA(Si濃度450ppm) 初期pH10.8溶液
限外ろ過フィルター表面SEM観察結果

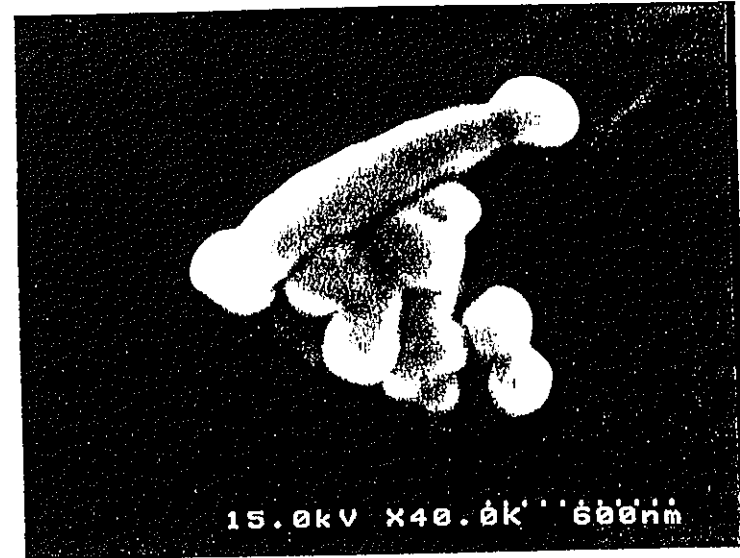


図3-8 サンプルA(Si濃度450ppm) 初期pH11.2溶液
限外ろ過フィルター表面SEM観察結果

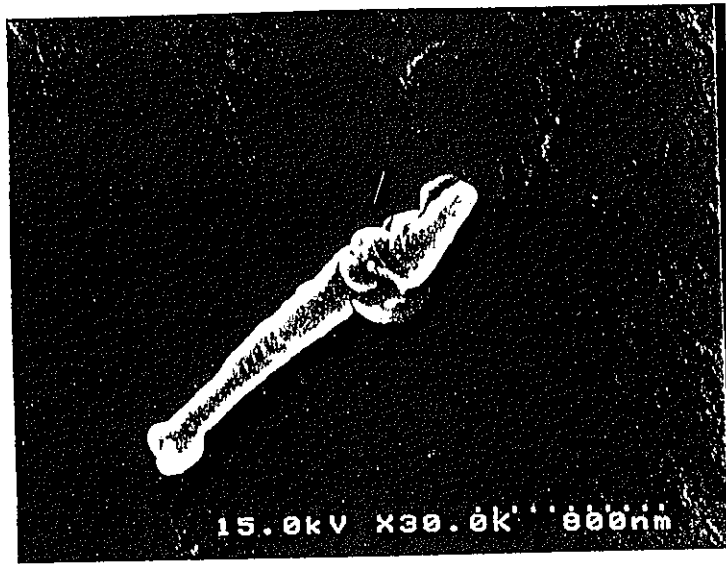


図3-9 サンプルA(Si濃度450ppm) 初期pH12溶液
限外ろ過フィルター表面SEM観察結果

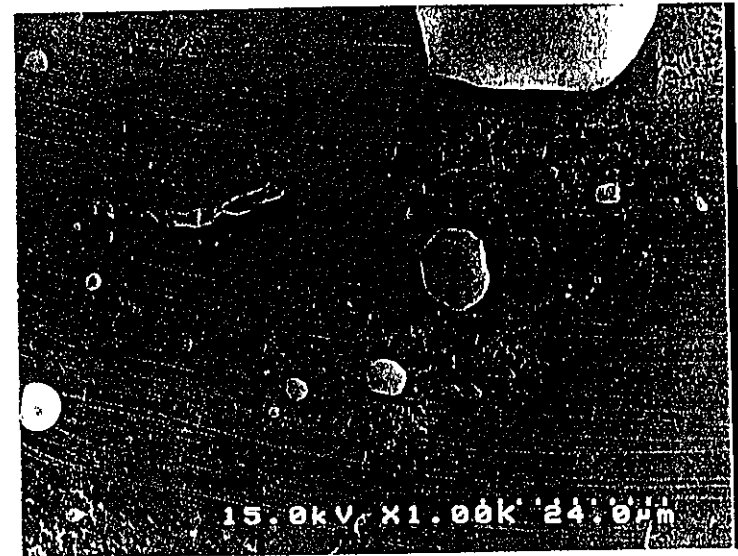


図3-10 サンプルA(Si濃度450ppm) 初期pH12溶液
限外ろ過フィルター表面SEM観察結果



図3-11 サンプルB(Si濃度45ppm) 初期pH9.5溶液
限外ろ過フィルター表面SEM観察結果

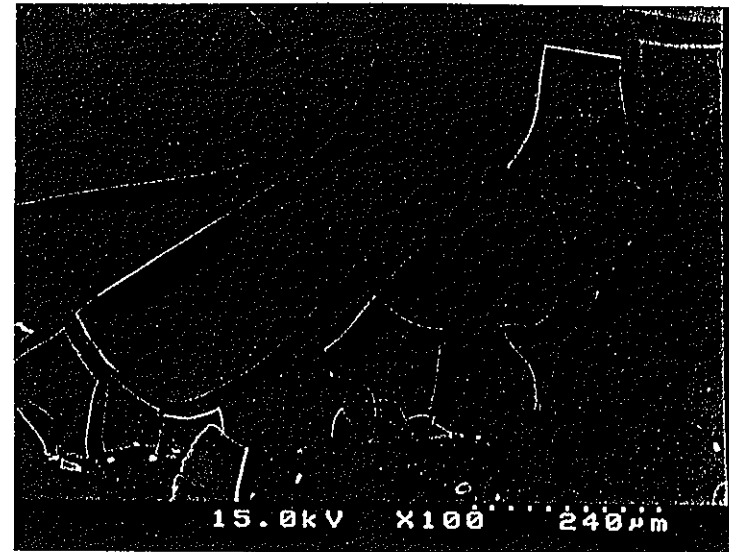


図3-12 サンプルB(Si濃度45ppm) 初期pH10溶液
限外ろ過フィルター表面SEM観察結果



図3-13 サンプルB(Si濃度45ppm) 初期pH10.5溶液
限外ろ過フィルター表面SEM観察結果

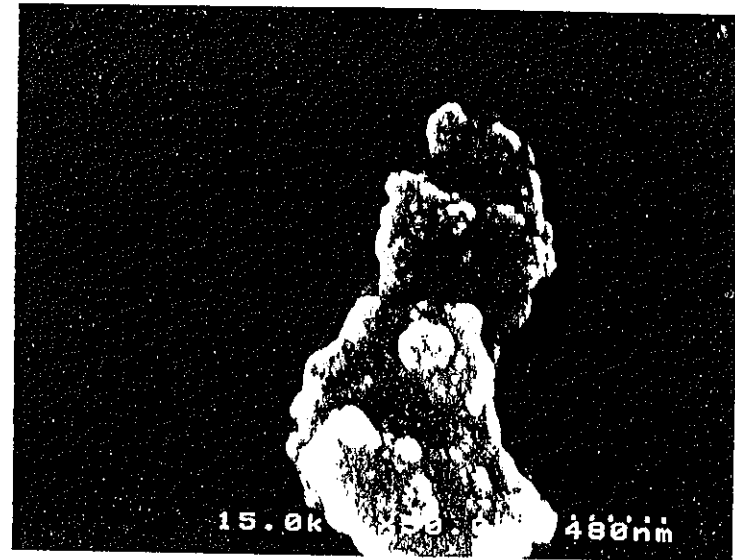


図3-14 サンプルC(Si濃度4.5ppm) 初期pH8.5溶液
限外ろ過フィルター表面SEM観察結果

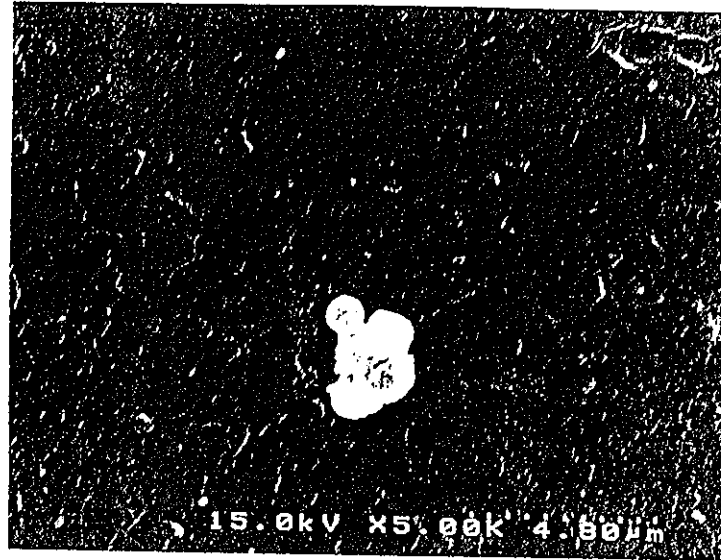


図3-15 サンプルC(Si濃度4.5ppm) 初期pH10溶液

限外ろ過フィルター表面SEM観察結果

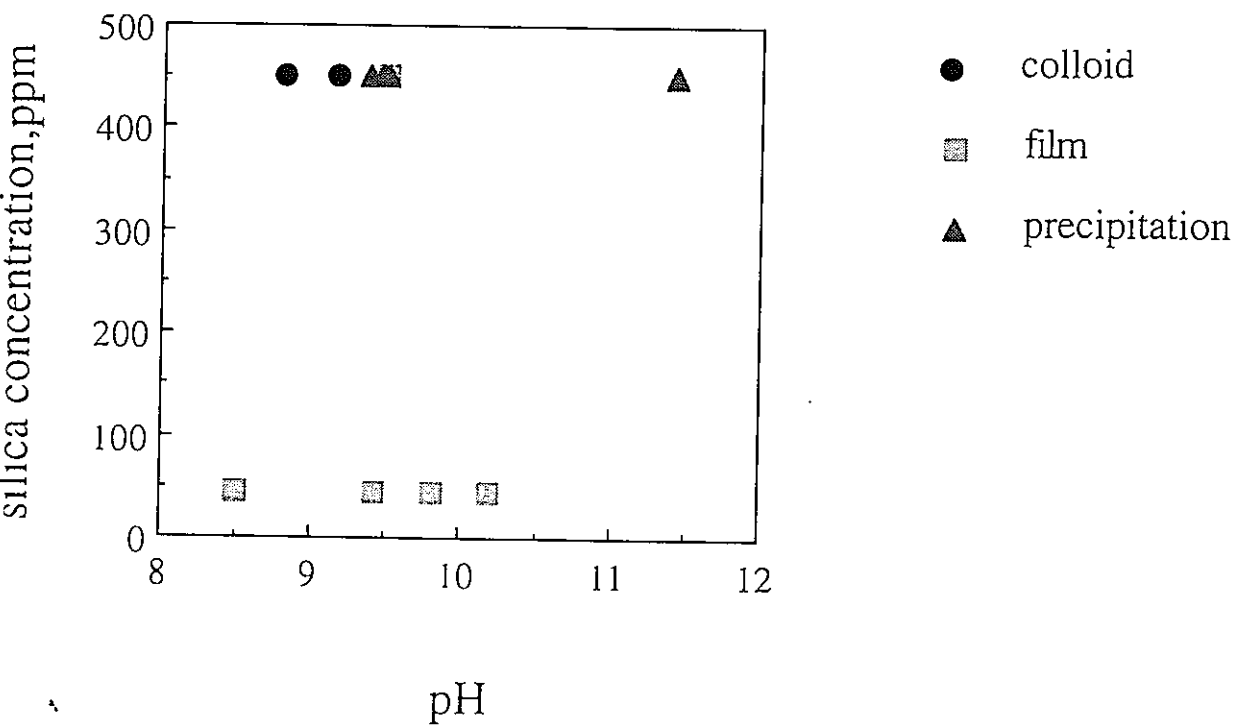


図3-16 コロイド生成条件のpH依存性

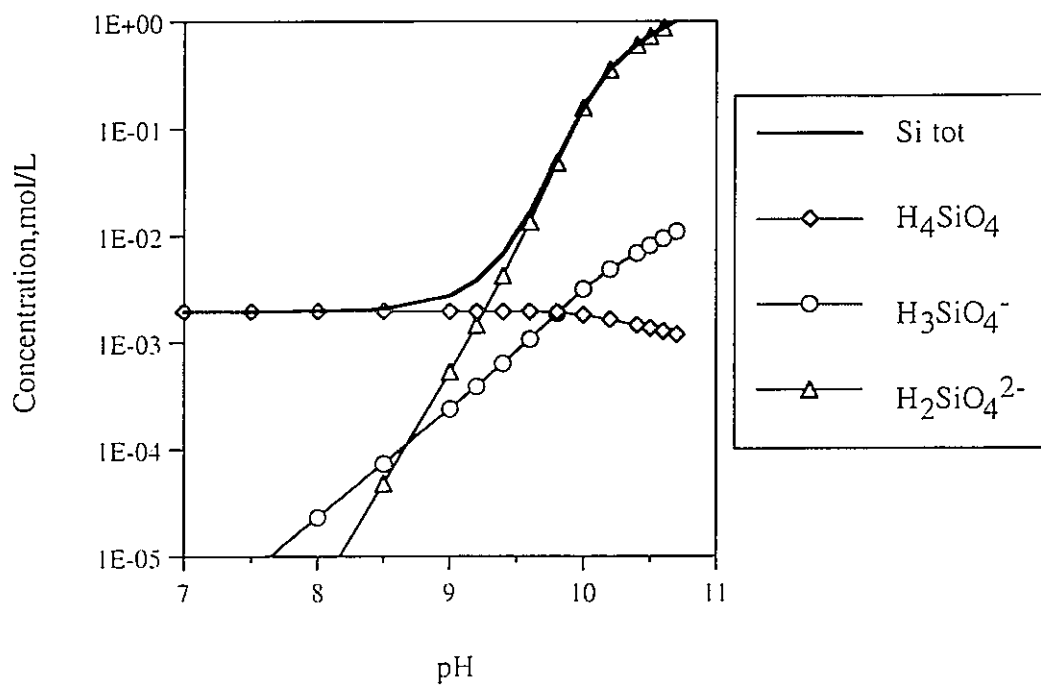


図3-17 アモルファスシリカ溶解度のpH依存性

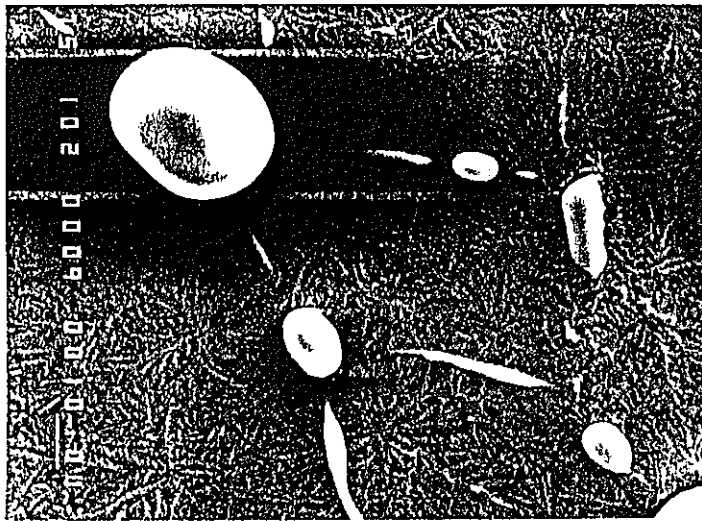


図3-18 フィルター表面生成物SEM観察

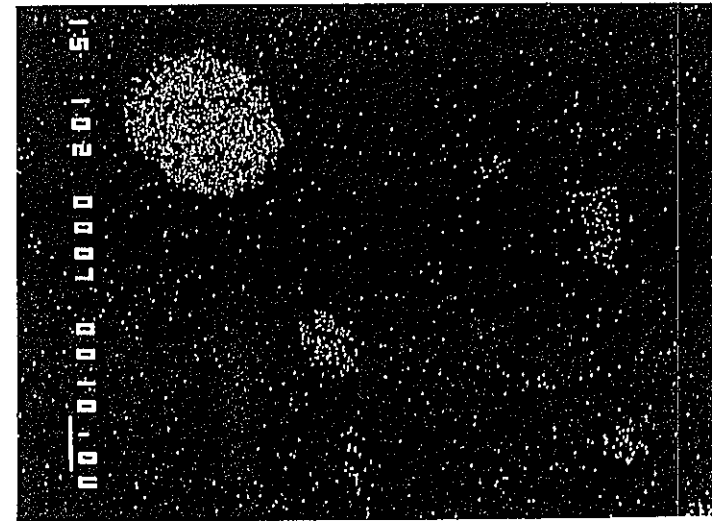


図3-19 フィルター表面生成物Si特性X線像

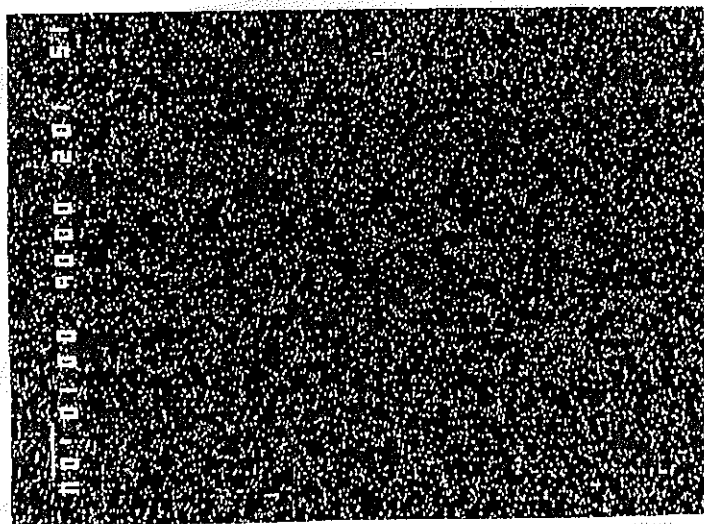


図3-20 フィルター表面生成物Na特性X線像

表3-1 サンプル作成条件

pH緩衝溶液作成条件

pH	0.1M酢酸と0.1MKCLを含む溶液50mL に0.1MNaOH溶液を以下の量投入, さらにNaClをx g投入後 超純水で100mLに希釈	0.025M矽砂溶液50mL に0.1MNaOH溶液を以下の量投入 さらにNaClをx g投入後 超純水で100mLに希釈	0.1Mリン酸水素2ナトリウム溶液50mL さらにNaClをx g投入後 に0.1MNaOH溶液を以下の量投入 超純水で100mLに希釈	x(NaCl in 100mL)
8.5	10.1mL			0.228g
9	20.8mL			0.125g
9.5	34.6mL			0.090g
10		18.3mL		0.331g
10.3		21.3mL		0.314g
10.5		22.7mL		0.306g
10.8		24.25mL		0.297g
11			4.1mL	0.098g
11.5			11.1mL	0.001g
12			26.9mL	0g

シリカ溶液作成条件

	作成したpH緩衝溶液に 以下の量のTESを投入	緩衝溶液量	生成シリカ溶液濃度
サンプルA	0.5mL	15mL	450ppm
サンプルB	0.05mL	15mL	45ppm
サンプルC	0.02mL	70mL	3.8ppm

Reaction	logK
Mineral dissolution	
$\text{SiO}_2(\text{s, amorphous}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$	-2.7
Species reaction	
$\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$	-9.929
$\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	-21.617

表3-2 アモルファスシリカ溶解反応に関わる平衡反応およびその平衡定数の対数