

# ジオポリマーによる焼却飛灰中のセシウム不溶化メカニズムの確認

椎名 貴快\*      原田 耕司\*  
Takayoshi Shiina      Koji Harada

## 1. はじめに

放射性セシウムに汚染された廃棄物の安全な処理技術の開発は喫緊の課題である。特に、可燃ごみの熱処理により発生するごみ焼却飛灰中のセシウムは水に極めて溶出しやすいことが知られており、不溶化技術が求められている。著者らは京都大学大学院高岡教授らの研究グループと共同で、セメント固型化処理よりもセシウムの不溶化性能に優れた技術としてジオポリマーに注目し、不溶化メカニズムの解明を目指した。実験では、事前試験の結果から選定した配合に基づいて材料を練混ぜ、養生温度や経過時間がセシウム固定化性能に与える影響を大型放射光施設 SPring-8 (兵庫県播磨科学公園都市) などにおいて確認した。その結果、セシウムを含んだ焼却飛灰をジオポリマー技術により所定条件の下で固めることで、セシウムイオンが化学的に安定した鉱物形態を成し、溶出しにくくなるメカニズムを確認した。本報では実験結果から得られた知見について報告する。

## 2. ジオポリマー

ジオポリマーは、フランスの Davidovits<sup>1), 2)</sup> が提唱した材料で、アルミノケイ酸塩 (フィラー)、アルカリ溶液 (アルカリ活性剤) およびケイ酸水溶液が反応して生成される非晶質の縮重合体 (ポリマー) の総称である。ジオポリマーの反応は、アルミノケイ酸塩がアルカリ溶液と反応しアルミニウム (Al) やアルミノケイ酸塩中の金属元素などが溶解し金属イオンとして存在し、その溶解した金属イオンが架橋構造を形成することでポリマー化して生じる。この固化の過程で、金属がジオポリマー内の構造に固定され安定化することから重金属固定剤としての研究が先行している。高岡教授らの研究グループによる先行研究<sup>3)</sup> では、ジオポリマーには鉛 (Pb) や亜鉛 (Zn) などの重金属の固定化の他、安定同位体セシウム (<sup>133</sup>Cs) を不溶化する効果も確認されている。しかしながら、セシウムの不溶化性能を高めるための作製条件については明らかにされていない。そこで、養生温度や養生時間を検討水準とした実験を行い、セシウム固定

に必要な最適作製条件および不溶化メカニズムを確認した。

## 3. セシウム不溶化性能確認実験

実験では、塩化セシウム (CsCl) 1 wt% を添加した都市ごみ焼却飛灰を用いてジオポリマーを作製し、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL01B1 において、養生温度を 20℃, 50℃, 80℃, 105℃ と変えて一定時間ごとに X 線吸収端微細構造 (XANES) 分析を行い、ジオポリマーの硬化進行による化学状態の経時変化を調べた (写真-1)。

本実験における代表結果として、図-1 に養生温度 20℃ と 105℃ での結果を示す。同図より、20℃ 室温環境下ではガスの発泡によって不明瞭なスペクトルを示し、時間が経過しても塩化セシウムからの変化は確認されなかった。一方、養生温度 105℃ では、経過時間 4 時間 50 分以降では、練混ぜ直後の時間帯と比較して明らかなスペクトルの変化を確認でき、セシウム周りの構造変化を確認できた (図-1)。観察の結果、化学形態として、塩化セシウム (CsCl) がセシウムを含むケイ酸塩鉱物の一つであるポルサイト (ポルックス石: CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) へと変化し、安定化合物が生成されていることを確認できた。

次に、ジオポリマー硬化体の溶出試験を実施し、ジオポリマー作製時の養生温度と経過時間がセシウムの不溶



写真-1 SPring-8での実験セル

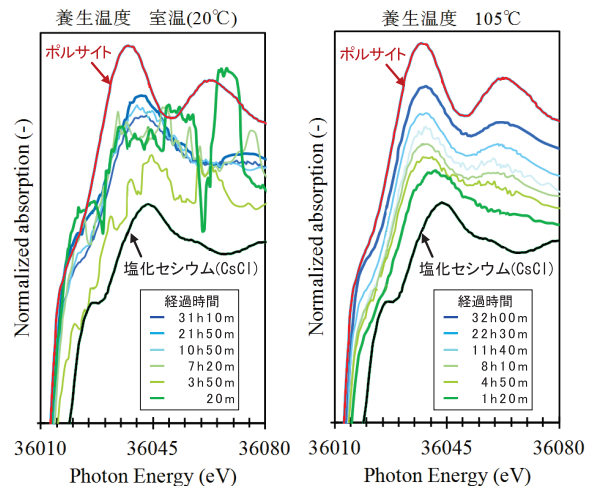


図-1 養生温度別 Cs-K 吸収端スペクトルの経時変化 (左: 養生温度 20℃, 右: 養生温度 105℃)

\* 技術研究所土木技術グループ

化性能に与える影響を確認した(図-2)。試験の結果、養生温度が高温ほど早期に溶出率は小さくなり、時間経過とともに溶出率は緩やかになった。本結果とスペクトル分析の結果を比較すると、溶出率の変化とセシウムのスペクトル変化に関係性が認められ、セシウムの化学形態変化つまりポルサイト状化合物の生成が不溶化の主因であると考えられた。

4. セシウム長期溶出試験

ジオポリマーによるセシウムの長期固定化性能を確認するため、溶出試験の時間を一般的な6時間よりも延長して28日間で評価した。試験に用いた配合は全3配合とし、(a)メタカオリンをフィラーに用いたジオポリマー配合、(b)副産物(フライアッシュ、高炉スラグ微粉末)を用いたジオポリマー配合、(c)一般的なセメント固型化配合である(表-1)。なお試料はすべて2mm以下に粉碎して溶媒との接触面積を大きくし、一般的な評価方法よりも溶出しやすい条件の下で実施した。

試験の結果、溶出時間28日での溶出率は(c)セメント固型化配合で80%以上と極めて高い値であった(図-3)。一方、ジオポリマー配合では時間が経過してもセシウム固定化性能を保持しており、(b)副産物GP配合で16.3%、(a)メタカオリンGP配合で7.4%と極めて低い結果であった。また溶媒のpH値および電気伝導率の測定結果を表-2に示す。pH値は試験開始直後は12程度であったが、(c)セメント固型化配合で上昇傾向が見られた。電気伝導率の値は、(c)セメント固型化配合で3,550 mS/mとなり、ジオポリマー配合の約1.4~1.6倍の値であった。これは溶出による金属元素の濃度変化が影響している。

5. まとめ

セシウムを含む焼却飛灰をジオポリマーに混合し、養生温度105℃で24時間以上を保つことで、セシウムがポルサイト状の安定化合物に変化し、水に極めて溶け出しにくい性質となることが判明した。

謝辞：本実験計測にご指導ご協力を頂いた大型放射光施設 SPring-8 の関係各位に心より謝意を表します。

参考文献

- Davidovits, J., Bonett, A. and Mariotte, A. M.: The disaggregation of stone materials with organic acids from plant extracts, an ancient and universal technique, Proc. 22nd Symp. on Archaeometry, University of Bradford, pp. 205-12, 1982.
- Bouterin, C. and Davidovits, J.: Low temperature geopolymeric setting of ceramics: fabrication of black-

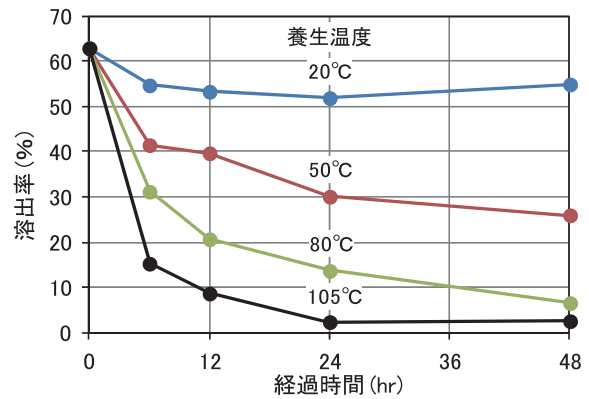


図-2 養生温度別セシウム溶出率の経時変化

表-1 配合仕様(練混ぜ量 100g 当り)(g)

(a) メタカオリン GP 配合

中性灰	メタカオリン	NaOH 溶液	水ガラス(ケイ酸ナトリウム水溶液)(2倍希釈)	
			水ガラス	超純水
25	25	16.7	16.7	16.7

(b) 副産物 GP 配合 (GP 溶液比 40 wt%)

中性灰 Ash	フライアッシュ FA	高炉スラグ微粉末 BFS	GP 溶液 GP
33.7	18.4	7.8	40

(c) セメント固型化配合 (W/C = 1.05, Ash/C = 2.0)

中性灰 Ash	水 W	セメント C
49.4	25.9	24.7

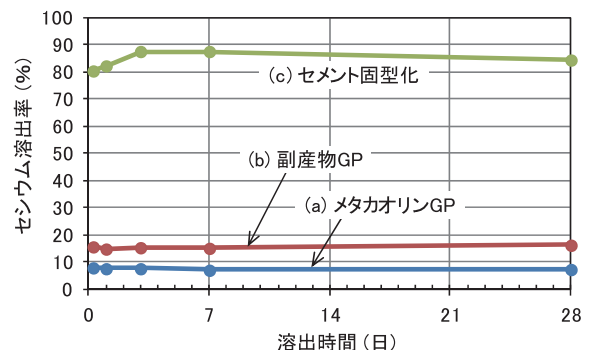


図-3 長期溶出試験結果

表-2 溶媒中の pH 値および電気伝導率の経時変化

項目	配合	溶出時間				
		6時間	1日	3日	7日	28日
pH 値	(a) 配合	12.0	12.0	12.0	12.0	11.7
	(b) 配合	12.0	12.1	12.1	12.1	12.2
	(c) 配合	11.9	12.2	12.4	12.5	12.5
電気伝導率 (mS/m)	(a) 配合	2,130	2,120	2,190	2,170	2,160
	(b) 配合	2,320	2,370	2,370	2,470	2,590
	(c) 配合	3,090	3,320	3,500	3,500	3,550

surface ceramics, Proc. 22nd Symp. on Archaeometry, University of Bradford, pp. 213-217, 1982.

- 中村尊郁：都市ごみ焼却残渣中有害金属のジオポリマーによる不溶化処理，京都大学工学部卒業論文，2012.