

塩化セシウムおよび塩化ストロンチウム添加
パイロフィライトジオポリマー中塩素の化学状態分析
Speciation of Chlorine in Pyrophyllite Gopolymer with CsCl or SrCl₂

塩田憲司^{1,*}, 中村祐太¹, 藤森崇^{1,2}, 大下和徹^{1,2}, 高岡昌輝^{1,2}

¹京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻, 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 4

²京都大学大学院地球環境学堂, 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 4

Kenji Shiota^{1,*}, Yuuta Nakamura¹, Takashi Fujimori^{1,2}, Kazuyuki Oshita^{1,2}, Masaki Takaoka^{1,2}

¹Graduate School of Engineering, Kyoro University, 4 Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8540, Japan

²Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, Yoshidahommachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan

1 はじめに

福島第一原子力発電所の事故により東日本を中心に放射性物質が飛散し、汚染された廃棄物や土壌などの対策が求められている。主な汚染核種のうち、放射性セシウム (¹³⁷Cs: γ 崩壊) および放射性ストロンチウム (⁹⁰Sr: β 崩壊) は半減期が約 30 年と長く、汚染廃棄物などは安全かつ長期的な保管が可能な処理方法が求められている[1]。

ジオポリマーはアルミノケイ酸塩を強アルカリ下で反応させることにより生成する無機ポリマーであり、セメントなどの建材の代替物や有害物質の固定化材料としての研究が行われている[2]。石炭灰および都市ごみ焼却灰など有害重金属類を含む原料を混合したメタカオリンまたは石炭灰を用いたジオポリマーにより、有害重金属類の固定化効果が報告されているほか[3,4]、放射性物質処理を想定した Cs および Sr の挙動についても報告がある[5,6]。しかし、ジオポリマーの構造分析や有害物質の溶出性に関する報告が多く、有害重金属類など固定化元素自身の化学状態を直接観察し固定化と関連づけた知見は少ない。また、Na、Mg、K、Ca の塩化物を含むジオポリマーは、結晶相によっては圧縮強度が経時的に減少することが報告されている[7]。以上のことから、ジオポリマーの強度および重金属類の固定化の両方において、元素の化学状態を明らかにすることは重要である。

我々は、放射性物質に汚染された廃棄物のジオポリマーによる処理の基礎的知見を得るために、CsCl または SrCl₂ を添加したパイロフィライトを用いたジオポリマーの特性を研究している。パイロフィライトジオポリマーに関する知見は少なく、Cl はその強度や保管容器の腐食などに影響する可能性がある。本研究では、試薬の CsCl または SrCl₂ を添加したパイロフィライトジオポリマーについて、XRD および Cl K-edge NEXAFS を測定することにより、パイロ

フィライトジオポリマー中の Cl の化学状態を明らかにすることを目的とした。

2 実験

パイロフィライトジオポリマーは以下の手順で作成した。パイロフィライトは 900°C で 12 時間焼成し、CsCl または SrCl₂ を最終生成物であるジオポリマー中の濃度で 5wt% および 2wt% となるようにそれぞれ添加した。この添加物 15 g および 14mol/L NaOH を 7.5 g 混合し、発泡が収まった後水ガラスを 7.5 g 加え混合した後、105°C で 24 時間養生した。CsCl 添加ジオポリマーおよび SrCl₂ 添加ジオポリマーを、それぞれ GP_CsCl および GP_SrCl₂ と記す。

パイロフィライトジオポリマー中の結晶相およびアモルファス相の確認のため、実験室での XRD 測定を行った。また、ジオポリマー化前後の結晶相変化確認のため、脱水したパイロフィライトと CsCl または SrCl₂ を混合したもの(それぞれ Py+CsCl および Py+SrCl₂ と記す)についても測定を行った。

パイロフィライトジオポリマー中 Cl の化学状態を調べるための Cl K-edge NEXAFS の測定は、Photon Factory の BL-11B で行った。データ処理および解析は Athena により行った。

3 結果および考察

XRD の結果を図 1 に示す。CsCl 添加試料について、ジオポリマー化前である Py+CsCl においては、パイロフィライトおよび石英の回折ピークが主要であり、僅かに CsCl の回折ピークが観測された。ジオポリマー化後の GP_CsCl においては、石英の回折ピークが主で、パイロフィライトの回折ピークは強度が弱まり、CsCl の回折ピークは見られなくなった。新たにソーダライトの回折ピークが現れた。SrCl₂ 添加試料についても同様で、ジオポリマー化前後においてパイロフィライトの回折ピークの強度減少およびソーダライトの回折ピークの出現が観測された。

また、両者ともにジオポリマー化後の試料において、アモルファス相はメタカオリンジオポリマーほど明確には観測されなかった。PbCl₂ 添加石炭灰とメタカオリンから作成したジオポリマーにおいてもソーダライトの生成が報告されており、Cl はソーダライト構造に取り込まれると考えられている[8]。本研究においても、パイロフィライト相は高アルカリ下で溶解後、ジオポリマー化反応の過程でソーダライトのアルミノケイ酸構造を形成し、CsCl および SrCl₂ の Cl を取り込むと考えられた。

Cl K-edge NEXAFS の結果を図 2 に示す。ジオポリマー化後の CsCl 添加試料 GP_CsCl および SrCl₂ 添加試料 GP_SrCl₂ 共に、ももとの添加試薬である CsCl および SrCl₂ のスペクトルとは異なり、ソーダライトのスペクトルに類似した形状に変化していた。NEXAFS からソーダライトの生成は支持され、XRD で検出された結晶性であるソーダライト相以外の Cl は僅かであると考えられた。

以上から、パイロフィライトを用いたジオポリマーによって、CsCl および SrCl₂ の Cl はソーダライト相に取り込まれ固定化されると考えられた。

4 まとめ

CsCl および SrCl₂ を添加して作成したパイロフィライトジオポリマーにおいて、Cl の化学状態を XRD および Cl K-edge NEXAFS により調査した。両分析結果から、Cl はジオポリマー化により添加試薬である CsCl および SrCl₂ の状態からソーダライトへと変化していることがわかった。

謝辞

ビームライン担当者の北島義典博士には、トラブル対応を始め大変お世話になりました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] 環境省 (2013).
- [2] P. Duxson et al., *J. Mater. Sci.* **42**, 2917 (2007).
- [3] I. Lancellotti et al., *Waste Manage.* **30**, 673 (2010).
- [4] A. Fernández-Jiménez et al., *J. Nucl. Mater.* **346**, 185 (2005).
- [5] J. Provis et al., *Chem. Eng. Sci.* **63**, 4480 (2015).
- [6] 中村ら, *廃棄物資源循環学会講演論文集*, **24**, 591 (2013).
- [7] W.K.W. Lee and J.S.J. van Deventer, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **211**, 115 (2002).
- [8] Y. Li et al., *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**, 6877 (2015).
- [9] D.A. McKeown et al., *J. Nucl. Mater.* **408**, 236 (2011).

* shiota.kenji.4x@kyoto-u.ac.jp

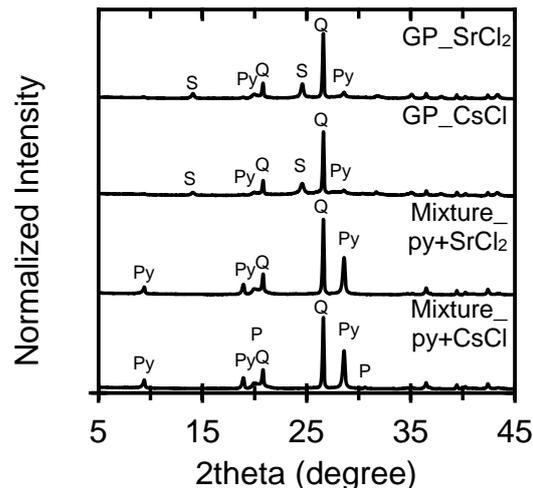


図 1 : CsCl および SrCl₂ 添加パイロフィライト (Mixture_py+CsCl および Mixture_py+SrCl₂) およびそれらのジオポリマー (GP_CsCl および GP_SrCl₂) の XRD。Q = 石英, Py = パイロフィライト, S = ソーダライト

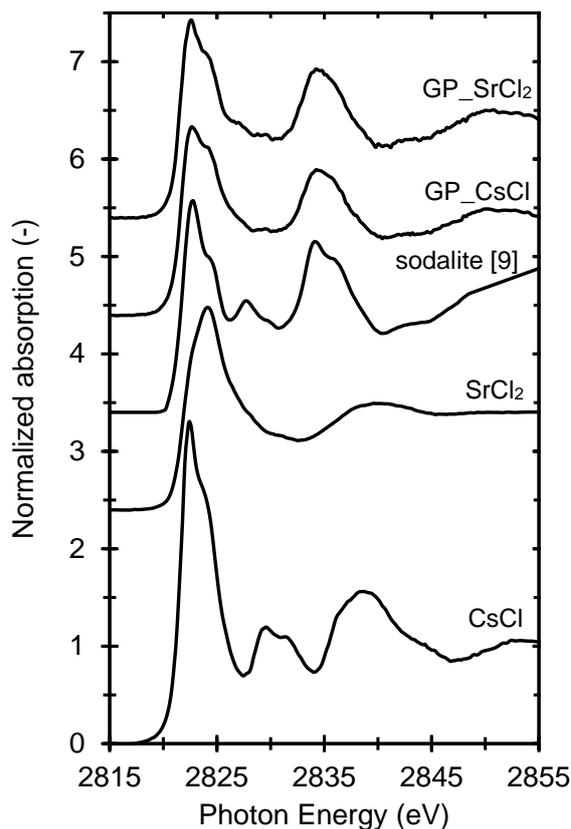


図 2 : 標準試料および CsCl および SrCl₂ 添加パイロフィライトジオポリマー (GP_CsCl および GP_SrCl₂) 中 Cl の Cl K-edge NEXAFS