

ジオポリマー法による易溶性飛灰中セシウムの固定化機構の解明 Stabilization Mechanism of Soluble Cesium in Fly Ash Using Geopolymer

塩田憲司, 中村祐太, 高岡昌輝

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

Kenji SHIOTA*, Yuuta NAKAMURA, and Masaki TAKAOKA

Department of Environ Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

4, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8540, Japan

1 はじめに

東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所事故により放出された放射性物質により、東北および関東地方を中心とする広範囲の地表が汚染された。半減期が約 30 年である放射性セシウム Cs-137 は主要な放射性物質のひとつであり長期間にわたり放射能を有するため、除染特別地域および汚染重点調査地域において、空間線量低減のため汚染された地表面から土壌や落ち葉等の除去および建物の洗浄等、いわゆる「除染」が行われた。発生除染廃棄物は約 1300 万 m³(2018 年 10 月時点)と見込まれており、事故由来放射性物質に汚染された廃棄物(10 万 Bq/kg を超えるもの)も含め、最終処分に向け減容化および Cs-137 の濃縮が行われる[1]。その方法のひとつとして、反応促進剤を用いて熱処理を行うことにより Cs を熱処理残渣のひとつである飛灰に濃縮する方法が検討されている[1]。飛灰中の Cs は易溶性であることが知られており、長期保管や最終処分のためにはその溶出を抑制することが望まれるが、従来のセメント固化処理では抑制が不十分なため[2]、代替物のひとつとしてジオポリマーによる固化処理に注目した。

ジオポリマーは、アルカリシリカ溶液およびアルミノシリカから生成する非晶質の縮重合体であり、セメント代替物として建設資材や廃棄物処理に用いられつつある。石炭灰や焼却灰等、アルミノシリカを含む廃棄物が原料の一部と成り得るだけでなく、ジオポリマー固化体は廃棄物に含まれる重金属類を固定化する効果もある[3]。Cs 固定化にも効果があり、固定化機構については物理的および種々の化学的要因が考えられるが、その解明には Cs の化学状態を直接分析できる X 線吸収分光法が有効な手法のひとつと考えられる。

本研究では、除染廃棄物熱処理残渣を模擬した灰およびそれらのジオポリマー固化体中 Cs の化学状態分析に、Cs L₁ 端(約 5.71 keV)の X 線吸収端近傍微細構造(XANES)が適用可能か検討した。K 端(約 35.96 keV)は、高エネルギーのため測定できるビームラインが限定されること、および XANES スペクトルの変化がやや乏しいこと[4]、L₃ 端(約 5.01 keV)は廃棄物試料中に含まれる共存元素、特に Ti(K 端: 約 4.97

keV)や Ca の蛍光 X 線などにより質の良い XANES スペクトルを得ることが困難であるためである。

2 実験

除染廃棄物の熱処理減容化を模擬した易溶性 Cs 含有飛灰として、安定性 Cs を含む細粒土壌と反応促進剤を混合し溶融した際に生じた飛灰(MFA; 2.7wt%-Cs)を用いた。ジオポリマー固化体(GP1 および GP2)は、メタカオリン、MFA、水酸化ナトリウム水溶液、水ガラスを各 7.5g 混合し、105°C で 24 h 養生し作成した。GP1 および GP2 は用いた水酸化ナトリウム濃度が異なり、それぞれ 5 mol/L および 10 mol/L である。各試料中の易溶性 Cs 量は環告 46 号により、結晶性化合物は XRD により同定した。

Cs L₁ 端 XANES 測定は Photon Factory の BL-12C において、標準試料および MFA は透過法にて、GP1 および GP2 は多素子 SSD を用いた蛍光法にて実施した。

3 結果および考察

MFA、GP1、および GP2 中易溶性 Cs はそれぞれ 97.6%、21.1%、および 4.6%であり、10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を用いた GP2 においてより高い Cs 固定化効果が確認できた。XRD 分析から、GP2 において Cs 吸着能が高いゼオライトであるチャバザイトが、回折ピークが小さいが確認され、チャバザイトが Cs の固定化に寄与している可能性が示唆された。

図 1 に標準試料、MFA、およびジオポリマー固化体の Cs L₁ 端 XANES スペクトルを示す。MFA のスペクトルは CsCl に類似しており、その易溶性からも MFA 中 Cs の局所構造は CsCl に近いと考えられる。GP1 および GP2 のスペクトルは MFA のそれとは異なっており、MFA がジオポリマー固化体のマトリクスに物理的に封じ込められるというよりは、ジオポリマー固化の過程で Cs の化学状態変化が生じて Cs を固定化していると考えられる。GP1 において易溶性 Cs の割合は減少していたが、スペクトルは CsOH · nH₂O や Cs₂CO₃ に類似していたことから、GP1 中 Cs の主要な局所構造はそれらに似て酸素原子が配位した状態で非晶質相に保持されていると考えられる。Cs が更に固定化された GP2 のスペクトルは

Csを吸着させたチャバザイト(Chabazite-Cs)に類似しており、XRDの結果から示唆されたようにCsを含むチャバザイトが生成しCsの固定化に寄与したと考えられる。

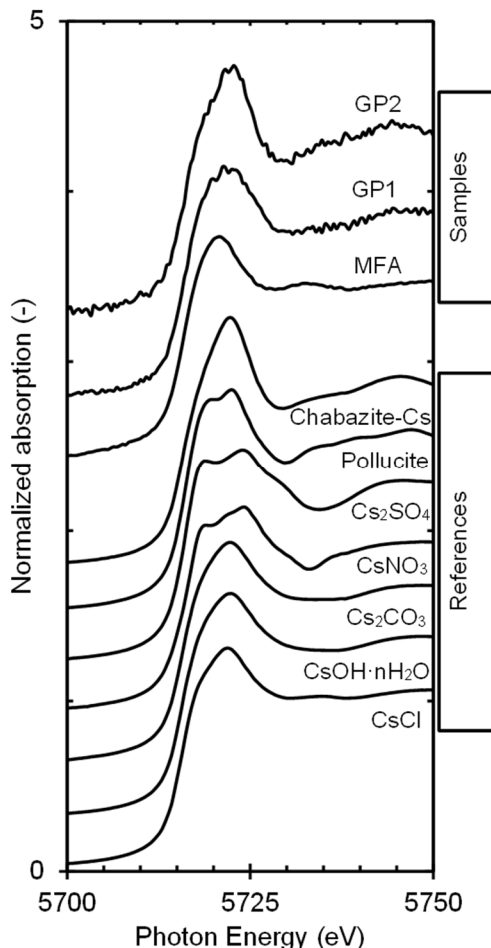


図1：標準試料、MFA、およびジオポリマー固化体中CsのCs L₁端 XANES スペクトル

4 まとめ

除染廃棄物熱処理を模擬した飛灰中の易溶性Csをジオポリマー法により固定化し、Cs L₁端 XANESによりCsの化学状態を調査した。固化体中Csは飛灰中とは化学状態が異なっており、Csの化学状態変化が主な固定化機構と考えられた。固化体作成条件によってはチャバザイトが生成し、それがCs固定化に寄与していることがわかった。

本研究においてCs L₁端 XANES分析が有効であることが確認できたが、透過法測定においては共存元素による吸収に加えL₂端およびL₃端の吸収があり全吸収が大きくなりやすい点、蛍光法測定においても共存元素からの蛍光X線による妨害だけでなく、L₂端およびL₃端由来のL線によるバックグラウンド

の上昇のため、試料によっては低濃度Cs試料でS/N比の良いスペクトルを得にくい点に注意が必要であった。

謝辞

本研究の実施には環境研究総合推進費(1-1702)から助成をいただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 環境省 (2019)
http://josen.env.go.jp/chukanchozou/facility/effort/investigative_commission/pdf/investigative_commission_review_1903.pdf (2020年5月1日閲覧)
- [2] 石森ら, *都市清掃* **65**, 285 (2012).
- [3] S.A. Bernal *et al.*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **91**, 2365 (2016).
- [4] K. Shiota *et al.*, *Chemosphere* **187**, 188 (2017).

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