

環境に優しいジオポリマー

日本原子力研究開発機構

原子力科学研究部門

先端基礎研究センター

界面反応場化学研究グループ

研究主席 香西直文

2021年9月2日

自己紹介

1986年 日本原子力研究所 研究系職員

①放射性廃棄物の処理・処分関連研究

廃液の放射性核種の除去・濃集

放射性廃棄物の固化

②放射性核種の環境動態研究

福島原子力発電所事故で放出された放射性核種
あるいは処分場から漏洩すると想定した放射性
核種が、環境の中でどのように振る舞うのか

①放射性廃棄物の処理・処分関連研究

- ・ 廃棄物固化体の性能評価・開発
 - ジオポリマーによるヨウ素の固化 (論文査読中)
- ・ 放射性核種除去技術 (吸着・共沈)
- ・ デブリ特性評価
- ・ 放射性セシウムで汚染した下水汚泥焼却灰の特性評価・処理技術
 - ジオポリマーによる下水汚泥焼却灰の固化 (論文掲載済み)

このような研究開発は目的元素の回収・閉じ込め性能のみに着目することが多く、例えば使用済み吸着材をどう処分するか、あるいはそこから溶け出る元素の状態などに注意を払わないことが多い (個人の感想)。

②放射性核種の環境動態研究

- ・ 粘土鉱物・リン酸塩鉱物等による固定

- ・ 元素の環境動態に及ぼす微生物影響

(バクテリア・ゾウリムシ・きのこ)

きのこ(しいたけ) は必須元素のKを吸収するついでにCsを吸収し、きのこが枯れて雨に曝されると吸収されたCsはすべて溶け出て土に固定される (論文掲載済み)。

- ・ 地下水など環境水中での元素の化学状態

廃棄物の処理処分技術の開発は、その後の環境影響も考えて行うべき (個人の感想)。

なぜ本技術開発を行ったか

廃棄物固化体へのジオポリマーの適用が検討され始めている。

セメント固化の欠点を克服するため

福島原子力発電所事故により様々な形態の放射性廃棄物が発生している。ジオポリマーは適用可能か？

従来型のジオポリマーの欠点を克服できないか？

従来技術であるセメント

- 長所
- 安い、実績がある
 - 何でも固めることができる
 - 高アルカリ性なので、重元素が溶けにくくなる

- 短所
- 石灰石(CaCO_3)の脱炭酸による CO_2 排出

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が容易に炭酸イオンと反応する
- 水に溶けやすい (水酸化物を多く含む)

→ 長期安定性が懸念される

新技術であるジオポリマー

セメントにかわる凝結固化剤として注目されている新材料

- 原材料の製造過程及びジオポリマー製造過程でCO₂の発生が少ない
- 産業副産物等*を利用し、安価に生産可能
*フライアッシュ、高炉スラグ、メタカオリナイト等
- 水に溶けにくい(酸化物、共有結合)
- 耐火性が高い
- 廃棄物を固めることができる(可能性が高い)

セメントとジオポリマーの比較

セメント

- 石灰石(CaCO_3)の脱炭酸による多量の CO_2 排出
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が容易に炭酸イオンと反応する
- 水に溶けやすい (水酸化物を多く含む)

長期的な性能劣化

- 使用実績が多い

適用範囲が広い

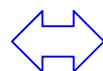
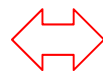
ジオポリマー

- CO_2 排出量が少ない
- 炭酸イオンと反応しない
用いる原材料の種類他によっては可能性あり
- 水に溶けない

長期的な性能安定性

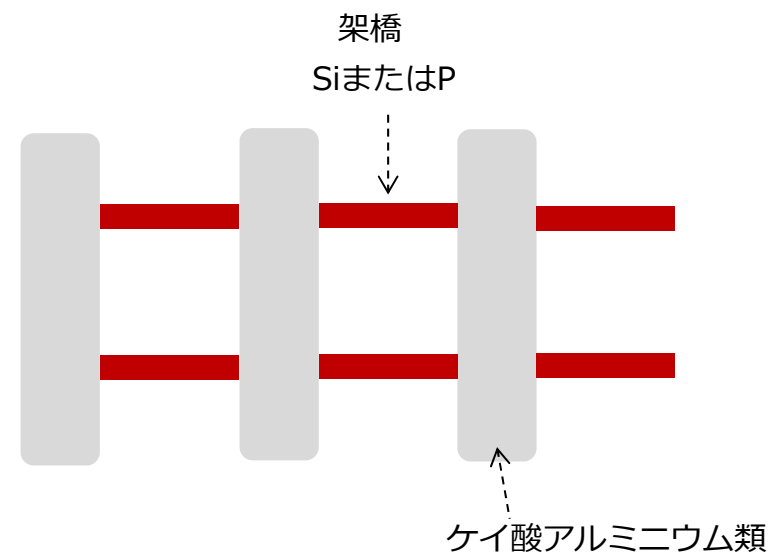
- 使用実績が非常に少ない

適用範囲が不明



ジオポリマーとは

- ✓ 無機物が架橋剤により重合した形状
- ✓ ケイ酸アルミニウム類を
高アルカリ水溶液あるいは濃リン酸
と反応させる
→ 共有結合による架橋
- ✓ 水への溶解度が低い
- ✓ 熱に強い
- ✓ 機械強度が高い



本技術開発で着目した ジオポリマーの問題点

- ・ アルカリ水溶液で作製したGP $> \text{pH } 12$
(アルカリGP)
- ・ 濃リン酸水溶液で作製したGP $< \text{pH } 3$
(リン酸GP)



純水に固化体を入れ、60℃
で48時間静置
液相のpHを調べた。

好評連載中

樹木医による「土壌のアルカリ化問題」 早わかりガイド (全12回連載)

— 建設現場で活用できる「土壌のアルカリ化問題」についてまとめました —

「建設現場」「埋立地」「法面」で緑化の計画をご検討の方
建設現場で実際にアルカリ化した土壌でお困りの方にも朗報です。

- 現場の土壌がアルカリになっているかどうか不安だ
- アルカリ化している現場発生土を「ローコスト」で改善を行いたい
- アルカリ土壌の改良方法について具体的に知りたい！
- 土壌のアルカリ化について分かりやすく会議で説明したい！

建設工事現場では、近年ゼロエミッション化（廃棄物をゼロに近づける活動）や、建設工事に係る資材の再資源化に関する法律（建設リサイクル法）を受け、廃棄物を有効利用する動きが活発化しています。植物のための土壌は、外部から搬入していた良質な土壌から、コンクリート塊が多く混じった「残土（場内発生土）」になるケースが多くなり、大規模な土木造成地では、地盤安定処理のために大量のセメント系固化材が使用されるなど、都市の土壌や植物を取り巻く環境が急速に「アルカリ化」に向かっています。



この「土壌のアルカリ化問題」に20年も取り組んできた樹木医がいます。その名は木田幸男。これまでの経験を生かし、建設現場で活用できる「土壌のアルカリ対策」について、具体的な内容をもとに分かりやすくご案内いたします。現場や計画段階で「土壌のアルカリ化」を懸念されている方には、参考になる情報が含まれていると思いますので、ぜひ問題解決の糸口を探してください。

樹木医による「土壌のアルカリ化問題」早わかりガイドは、全12回の連載形式となります。以下のコンテンツの中から、興味のある分野をご覧ください。アルカリ対策分野について全体像を把握されたい方は、ぜひ第一話よりご覧ください。

放射性廃棄物処分においても、セメントの高アルカリ性が問題であった。

建設分野でもコンクリートによる土壌のアルカリ化を問題として指摘されている。



環境負荷が小さい中性pH付近のジオポリマーを目指す。

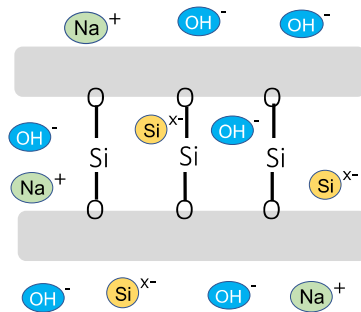
本技術開発で着目した ジオポリマーの問題点

基本的な原因：

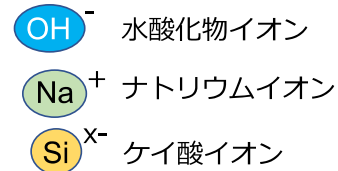
薬剤(架橋剤・硬化剤)を過剰に使っていること

アルカリGP

原料粉末がメタカオリナイトで、
硬化剤がNaOHとケイ酸ナトリ
ウムの場合

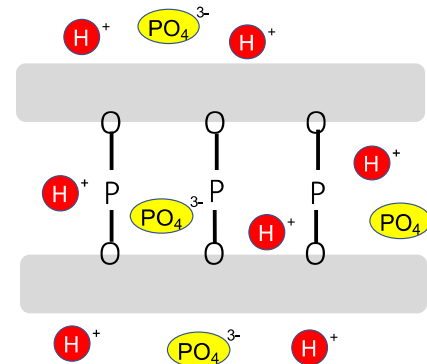


反応しなかった(遊離している)

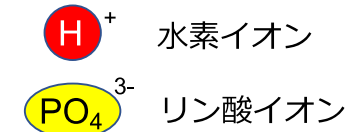


リン酸GP

原料がメタカオリナイトで硬化
剤が濃リン酸の場合



反応しなかった(遊離している)



化学反応せずに残った(遊離した)イオン*が
たくさんある

*アルカリGPではNa⁺、ケイ酸イオン、水酸化物イオン、
リン酸GPでは水素イオン、リン酸イオン

本技術で実現したこと

優れた性能を持つジオポリマーにおけるpHの問題を解決し、**環境負荷が少ない**ジオポリマーの開発に成功した。

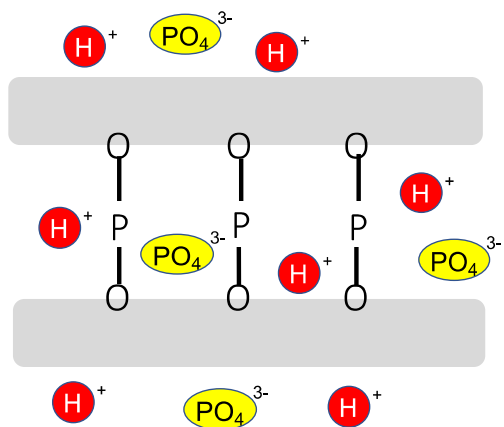
ポイント

薬剤(架橋剤・硬化剤)の精密な調整により必要最小限の分量を求めることができた。それを実現するために必要な評価方法を明確にした。

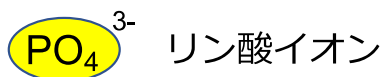
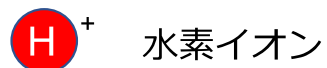
本技術ではリン酸GPに着目

メタカオリナイト等のアルミノケイ酸塩
(酸化物)の結晶をリン酸イオンで架橋する

原料がメタカオリナイトで硬化
剤が濃リン酸の場合



反応しなかった(遊離している)

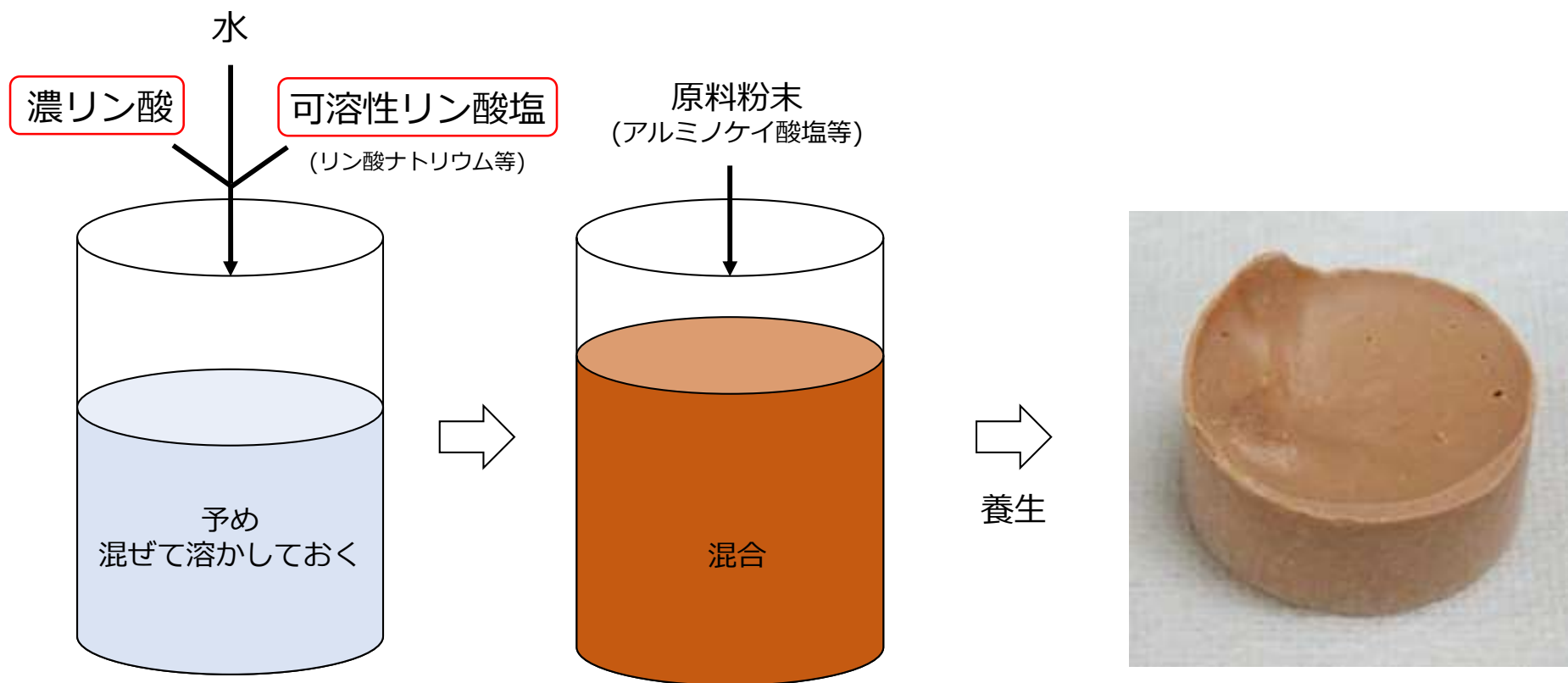


架橋させるためには
リン酸イオン・水素イオン
の両方が必要

メタカオリナイト：カオリナイトを加熱して
非晶質化したもの

新技術のポイント

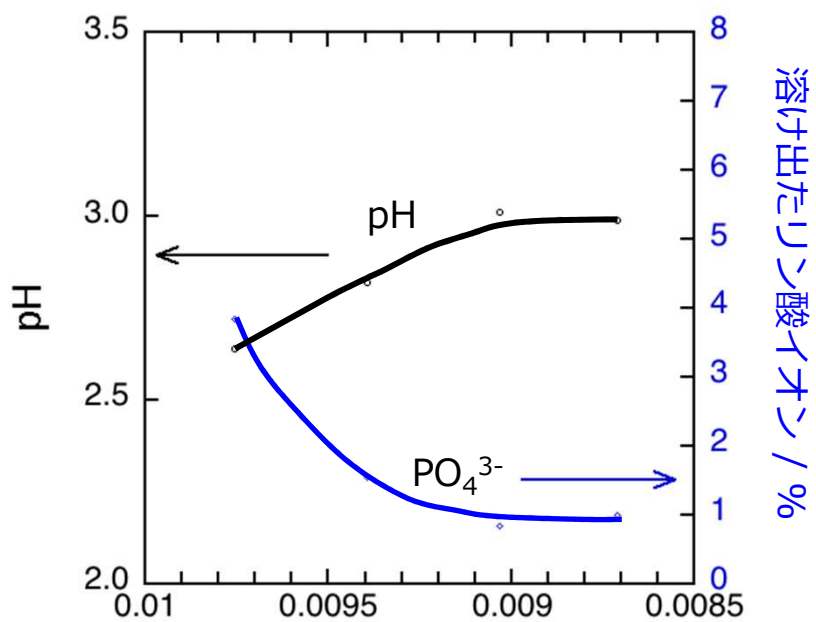
リン酸イオンと水素イオンの量を別々に調整する



→産業応用においても簡易で安価な手法

具体的には

- 濃リン酸とメタカオリナイトの量比を変えて、リン酸イオンの必要最小量を求める



原料のリン酸イオンとメタカオリナイトの比
P/MK mol/g



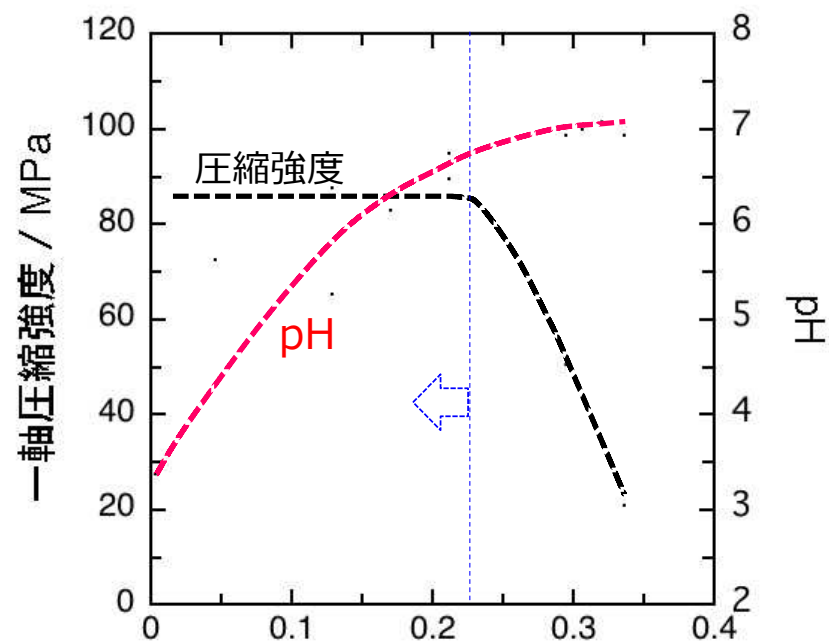
固化体の浸出試験

純水、60℃、48時間

溶け出たイオンを定量



- リン酸イオン量を一定にし、水素イオン量を変えて、pHと機械強度を調べる



リン酸ナトリウム[Na]と濃リン酸[H]のモル濃度比
[Na]/([Na]+[H])

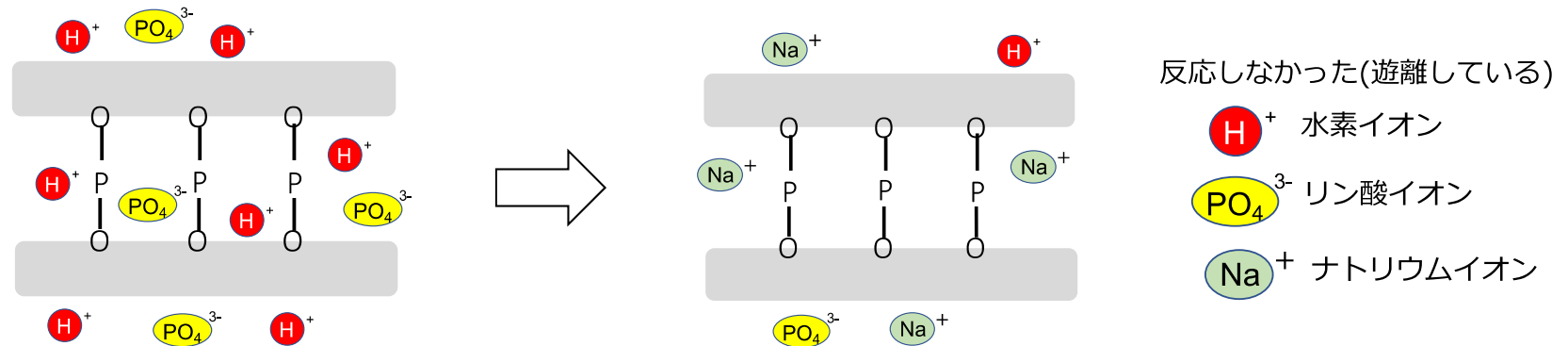
[Na] = Na₃PO₄中のNaのモル数 [H] = H₃PO₄中のHのモル数

新技術によるジオポリマーの特徴

- ✓ 従来技術の問題点であったpHを、リン酸イオン量と水素イオン量を別々に調整することにより、

$$3.3 < \text{pH} < 6.5$$

の範囲に調整することに成功した



- ✓ 調整の方法は、濃リン酸と可溶性リン酸塩の重量を変えるだけである
- ✓ 中性付近でも数十MPaと高い圧縮強度を持つ

本技術の可能性①

(建材ジオポリマーとしての $+α$)

- ジオポリマーに期待されている用途・性能
 - 道路や橋梁、港湾等のインフラ施設におけるコンクリート材の長寿命化
- $+α$ として環境負荷をさらに減らす
 - 植物の生育に適したpH $5 < \text{pH} < 8$ → 農業環境での使用
- 本技術開発の手法はアルカリGPにも適用可能 (原理は同じ)

本技術の可能性② (廃棄物固化材・バリア材)

- 放射性廃棄物貯蔵のセメント固化の代替や、産業廃棄物の固化処理にも貢献可能

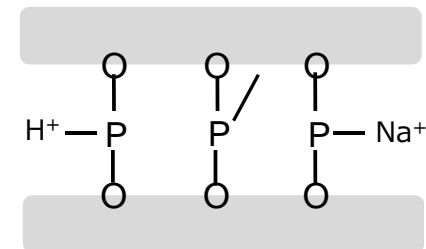
Sr水溶液を固化したGPからSrがほとんど溶け出さない

- リン酸GPの粉末は、重金属に対する吸着材(産廃処分場の透過性バリア材等)としても利用可能

粉末を水で洗って乾燥させた試料にSrがとても良く吸着した

→ リン酸GPはリン酸基を構造内に持つ

リン酸基と重金属元素とがリン酸錯体を形成し
安定に保持される



実用化に向けた課題 企業との連携可能性

リン酸GP

今回研究に用いたメタカオリナイトでは
硬化(固化)させるために昇温(40℃以上)が必要。

低温で反応するケイ酸アルミニウム材料の選定・開発

アルカリGP

室温で硬化反応が進行するメタカオリナイトがある。
飛灰・高炉スラグなども原料に使用できる。

原理的には本技術と同じアプローチで開発可能

本技術に関する知的財産権

発明の名称 : 新規ジオポリマー及びその製造方法

公開番号 : 特開2020-152611

出願人 : 日本原子力研究開発機構

発明者 : 香西 直文

お問い合わせ先

国立研究開発法人
日本原子力研究開発機構
研究連携成果展開部

TEL 029-284-3420

e-mail seika.riyou@jaea.go.jp