

重金属・放射性廃棄物を固定可能なフライアッシュ-高炉スラグ複合系ジオポリマーの開発

Development of FA-BFS hybrid geopolymer having immobilization ability of heavy metal and radioactive waste

島根大学 学術研究院 環境システム科学系 准教授 新 大軌

(研究計画ないし研究手法の概略)

ジオポリマーは、現在汎用的に使用されている普通ポルトランドセメント(OPC)を全く使用せず、フライアッシュなどの産業副産物と水ガラスや苛性ソーダのアルカリ混合液などを用いて硬化する材料で、建設産業からの二酸化炭素排出量削減の観点から注目を集めている。このような中で日本コンクリート工学会では2015年から2017年まで『建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究委員会』が設置され、さらに2019年からは土木学会に「土木分野におけるジオポリマー技術の実用化推進のための研究小委員会(361委員会)」が設置されている。

一方、ジオポリマーはゼオライトに類似した構造の化合物を生成し、その陽イオン固定能からセシウム(Cs^+)、ストロンチウム(Sr^{2+})などの放射性同位体を持つ元素やクロム(Cr^{3+})、ヒ素(As^{3+})などの重金属の固定材料としても注目されている。しかしゼオライトは陰イオン固定能を有していないため、放射性廃液に含まれるフッ化物イオン(F^-)、放射性同位体を持つヨウ素イオン(I^-)やヨウ素酸イオン(IO_3^-)および重金属の酸素酸であるクロム酸イオン(CrO_4^{2-})や亜ヒ酸イオン(AsO_3^{3-})などの陰イオンを固定できない。ジオポリマーに陰イオン固定能を付与し重金属・放射性廃棄物由来の陽イオン・陰イオン両者を固定できるジオポリマーの開発が可能となれば、これまでにない汎用的な環境浄化材として多様な用途が期待される。

申請者らはジオポリマーやカルシウムサルホアルミネート(CSA)系膨張材とアルカリ溶液との反応について詳細な研究を行ってきた。また、高炉スラグと硫酸ナトリウムや亜硝酸カルシウムなどのアルカリ刺激剤を反応させると、AFm相が生成する可能性があることを見出してきている。以上の研究成果を発展させることで重金属・放射性廃棄物由来の陽イオン・陰イオン両者を固定できるジオポリマーの開発が可能になるものと考えられる。

本研究では、粉体材料としてフライアッシュ、高炉水砕スラグおよびカルシウムサルホアルミネート(CSA)系膨張材、アルカリ刺激剤として水酸化ナトリウム、セッコウ、硫酸ナトリウム、亜硝酸カルシウムなどを用い、ジオポリマー反応させ、アルカリ刺激剤の違いや養生温度がジオポリマー中の反応生成物に及ぼす影響や生成物を明確にし、重金属・放射性廃棄物を固定可能な環境浄化材としてのジオポリマーを開発するための基礎的研究を行った。

(実験調査によって得られた新しい知見)

(1) フライアッシュ-NaOH系の生成物に及ぼす水粉体比の影響

図 1 に JIS II 種フライアッシュを水粉体比 0.5、養生温度 60°C、NaOH 5mol/L で反応させた場合の養生日数に伴う XRD パターンの変化を、図 2 に JIS II 種フライアッシュを水粉体比 10、養生温度 60°C、NaOH 5mol/L で反応させた場合の養生日数に伴う XRD パターンの変化を示す。

水粉体比 0.5 の場合は $2\theta = 22$ 度のフライアッシュ原料中の非晶質相由来のブロードなピークは養生日数が経過するとともに減少しており、その一方で $2\theta = 32$ 度付近にブロードなピークが出現し、養生日数が経過すると増加している。これはアルカリ刺激剤 NaOH によりフライアッシュの反応が進行したことにより生成した非晶質のジオポリマー生成物に由来すると考えられる。

一方、水粉体比 10 の場合、水粉体比 0.5 の場合と同様に $2\theta = 22$ 度のフライアッシュ原料中の非晶質相由来のブロードなピークは養生日数が経過するとともに減少しているが、生成物は大きく異なり、 $2\theta = 5$ 度、14 度、23 度、32 度付近に結晶性の高い生成物のピークが確認できる。これは、詳細を明らかとすることはできなかったが、ゼオライト系の生成物由来のピークであると考えられる。

以上の結果から、フライアッシュと NaOH の反応によって生成する生成物は水粉体比によって異なることが明らかとなり、建設材料系で使用するような水粉体比が低い場合は非晶質のジオポリマーが生成するが、水粉体比が高い場合はゼオライト系の物質が生成することが明らかとなった。これは、NaOH の刺激によりフライアッシュからケイ酸アルミニウムが溶解し、その後生成物を析出する際の結晶の生成スペースが関係しているものと考えられる。すなわち、水粉体比が低い場合はスペースが小さいために結晶が十分に成長できずジオポリマーのような非晶質となるが、水粉体比が高い場合は結晶が成長するための十分なスペースが存在するために結晶性の高いゼオライトが生成するものと考えられる。本研究の目的のように環境浄化剤としてジオポリマーを使用する場合には、重金属固定能の高い結晶性の高いゼオライトを生成させることが望ましいことから、ジオポリマー反応させる際に水粉体比を高くすることが必要であることが明らかとなった。

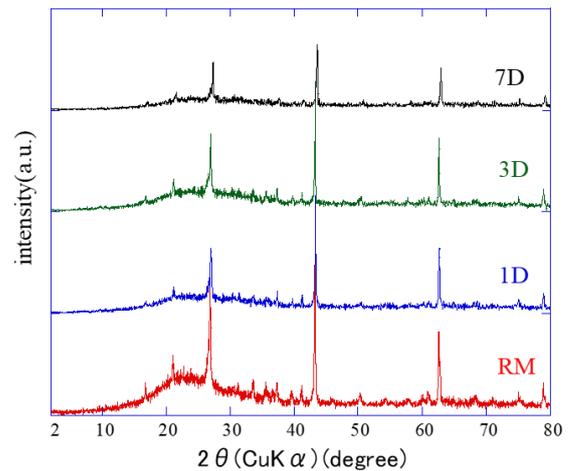


図 1 フライアッシュの反応に伴う XRD パターンの変化 (水粉体比 0.5 養生温度 60°C NaOH 5mol/L)

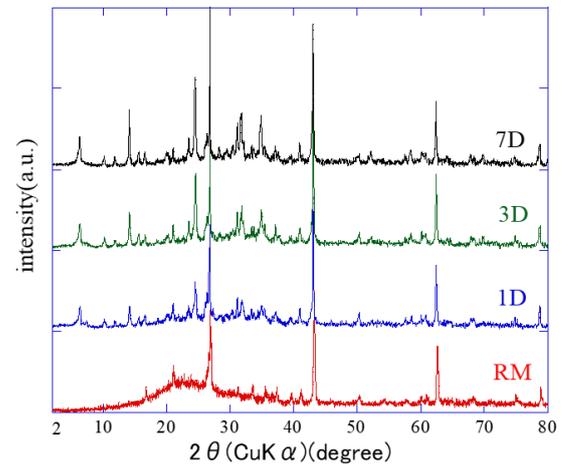


図 2 フライアッシュの反応に伴う XRD パターンの変化 (水粉体比 10 養生温度 60°C NaOH 5mol/L)

(2) 高炉スラグの反応刺激剤に関する検討

図 3 に高炉スラグに反応刺激剤として Na_2SO_4 (NS)、 CaSO_4 (CS)、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ (CN) を使用したときの反応に伴う発熱挙動を示す。

刺激剤無添加 (Blank) や CN では 7 日程度までの発熱は生じておらず、高炉スラグの反応は進行していないと考えられる。一方で、CS では 40 時間以降から発熱が確認でき、高炉スラグの反応が進行しているものと考えられる。また、NS では CS に比べ発熱の立ち上がりが大きくなっており、短時間で高炉スラグの反応が進んでいるものと考えられる。

以上の結果から、高炉スラグの反応刺激剤としては、 Na_2SO_4 が適しているものと考えられる。

(3) 膨張剤を NaOH で反応させた場合の生成物

膨張材単体を水粉体比 10、5mol/L 水酸化ナトリウムで練り混ぜ 60°C で封緘養生したものについて、粉末 X 線回折装置で生成物を同定した結果を図 4 に示す。

一般的に膨張剤が水和反応をした場合、エトリンサイトが主生成物として生成することが知られているが、膨張材と水酸化ナトリウム水溶液の反応ではエトリンサイトの生成は確認されず、AFm(Na)が生成することが確認された。羽原らは高 pH 環境下ではエトリンサイトの安定域が小さくなり不安定となるためエトリンサイトの分解が促進されることを報告している。本検討ではジオポリマー系を想定して練り混ぜ水として 5mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を使用しているため、pH は 14 以上とかなり高い環境となっている。そのため膨張材によって生成されるエトリンサイトは安定して存在することができず、Na 型の AFm(Na)が生成したと推定される。

以上より、ジオポリマーに膨張材を添加した場合にはエトリンサイトではなく AFm(Na) が主生成物であると考えられる。この AFm は層間にアニオンを固定することが知られているので、フッ化物イオン、放射性同位体を持つヨウ素イオンやヨウ素酸イオンおよび重金属の酸素酸であるクロム酸イオンや亜ヒ酸イオンなどを固定できることが期待される。

(発表論文)

・公益社団法人日本セラミックス協会秋季シンポジウムにて公表予定

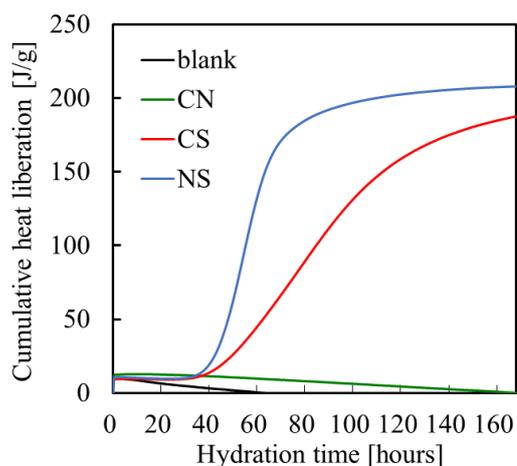


図 3 異なる反応刺激剤を使用した高炉スラグの反応にともなう発熱挙動 (水粉体比 0.5 養生温度 20°C)

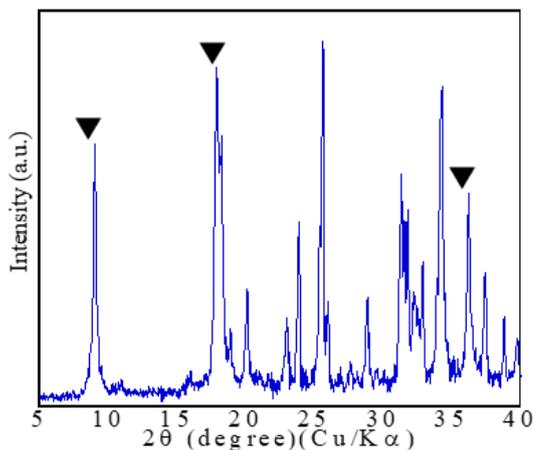


図 4 膨張剤を NaOH で反応させた際の生成物の XRD パターン (水粉体比 10 養生温度 60°C NaOH 5mol/L)