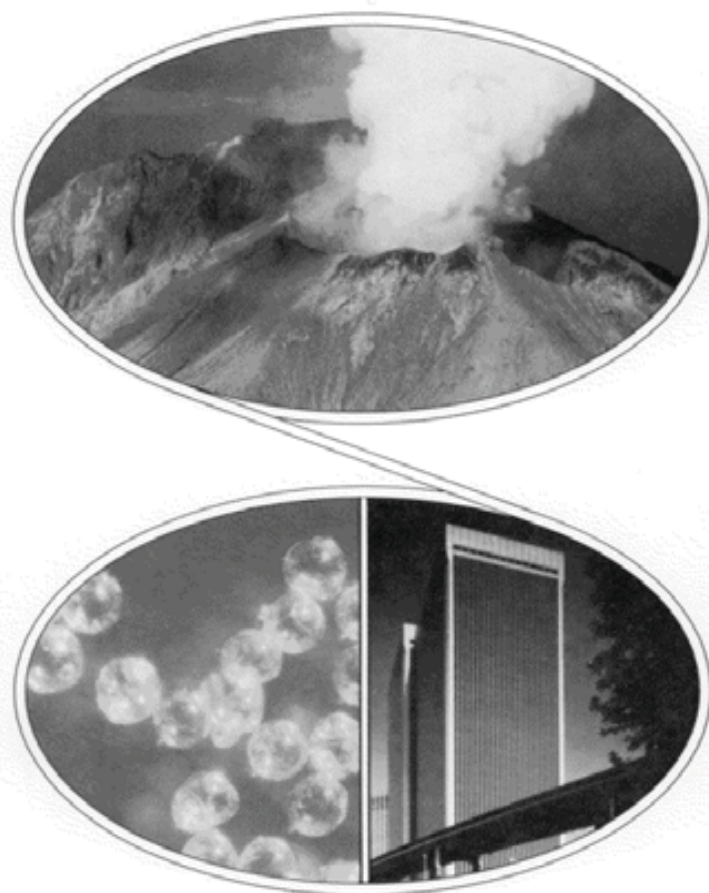


Bulletin of Japan Society of the Volcano Silicates Industry

VSI研究会会報



-
- | | |
|---|----|
| □報告：下水道汚泥焼却灰を原料とした結晶化ガラスの開発
・・・・・・・・・・・・・・・・東京都立産業技術研究所 鈴木 蕃 | 1 |
| □報告：福島県福島市飯坂町中野に産する火山ガラス質堆積物
・・・・・・・・・・・・・・・・丸中白土株式会社 紺野四郎 | 5 |
| □報告：シラスおよびその関連鉱物によるセシウムおよびストロンチウムの固定化
・・・・・・・・・・・・・・・・鹿児島大学工学部 植村寿子・染川賢一 | 7 |
| □会務報告・お知らせ・ニュース・編集後記・・・・・・・・・・・・・・・・ | 11 |
-

今後、機関誌を充実させ、研究会を発展させるために、通巻51号の本号から
本誌名を変更し、表紙も装いを新たにしました。

表紙説明：VSI（火山珪酸塩工業）をイメージした（kimura@kniri.go.jp）。

V（Volcano, 火山：写真上，噴煙を上げる火山）噴出物の

S（Silicate, 珪酸塩）が，S字を描いて，

I（Industry, 工業：写真下左，火山ガラスを加熱処理して得られる

微細中空ガラス球状体“シラスバルーン”の顕微鏡写真，

写真下右，そのシラスバルーンを軽量フィラーとして利用・製造される

軽量カーテンウォールを用いた超高層ビル）

に至る。

下水汚泥焼却灰を原料とした結晶化ガラスの開発

鈴木 蕃

東京都立産業技術研究所材料技術グループ長，115-8586 東京都北区西が丘 3-13-10

1. はじめに

私たちは日常生活において日々、さまざまな廃棄物を大量に排出している。わが国における廃棄物の年間排出量は、事業活動に伴って生じる産業廃棄物が約4億トン、都市ごみなど一般廃棄物が約5千万トンといわれる。これらの廃棄物の多くはそのままあるいは減容化、安定化のため処理され、埋め立てなどによって最終処分されている。しかし、長年にわたる埋立処分の結果、全国的に最終処分場が不足し、新たな処分場の確保が困難な状況になっている。また、地球環境の保護や資源、エネルギーの有効利用に対する社会的要請も高まっている。そこで、廃棄物の資源化技術の開発が各方面で盛んに行われている。

無機系廃棄物については窯業原料に利用しようという機運が高まっており、骨材、レンガなどがある。これらはまだコストや品質面で問題があるといわれ、より付加価値の高い利用技術の開発が望まれる。当所では下水処理装置メーカーと共同で、下水汚泥焼却灰を原料とした結晶化ガラスを開発したので概要を紹介したい。

2. 下水汚泥焼却灰について

下水は下水処理場で浄化され、きれいな処理水は河川に放流される。泥水状の生汚泥は濃縮、脱水、焼却処理され、大部分は焼却灰として埋立処分される。全国の下水汚泥焼却灰の発生量は年間およそ35万トンである。下水道普及率は、現在55%程度で、今後の下水道整備の進展とともに下水汚泥焼却灰の発生量もさらに増大すると思われる。

現在、次のような下水汚泥の資源化技術が開発されている¹⁾。

1)軽量細粒材化：焼却灰に結合剤と水を加えて造

粒し1100℃で焼成すると粒径0.3～3.5mm、比重1.3～1.63の軽量材ができる。

2)圧縮焼成ブロック化：焼却灰100%を用い1～1.5 t/cm²でプレス成形した後1100℃で焼成してインターロッキングレンガなどがつくられる。

3)熔融スラグ化：乾燥した下水汚泥を旋回流炉を用いて1300℃で熔融した後水砕して骨材化する。下水汚泥の減容化、安定化に有効であるが未熔融物や泡が多く骨材としての品質は劣る。

結晶化ガラスの原料として使用した下水汚泥焼却灰の化学組成と粒度分布は表1および2のとおりである。りん酸など一部を除けば玄武岩にきわめて近似した組成をもっており容易にガラス化できる。ただし、鉄分が多いのでガラスは黒く着色し、成形性は良くない。また、粘性が低く耐火物を侵食しやすい。粒度はきわめて細かいので熔融速度は速いが、調合時粉塵が飛びやすいなど取り扱いが少し厄介である。組成変動があるのでガラス原料として利用するときには注意が必要である。

表1 下水汚泥焼却灰の化学組成

成分	wt.%	成分	wt.%
SiO ₂	48.2	TiO ₂	1.8
Al ₂ O ₃	18.7	MnO ₂	0.4
Fe ₂ O ₃	8.6	P ₂ O ₅	5.6
Na ₂ O	0.6	ZnO	0.5
K ₂ O	0.9	CuO	0.2
CaO	4.1	S	2.6
MgO	1.9	C	0.3
		その他	5.6

表2 下水汚泥焼却灰の粒度分布

粒度 (μm)	wt.%
125μm 以上	0.0
62～125	6.2
31～62	22.2
16～31	22.1
7.2～16	16.2
7.2μm 以下	33.3

3. 結晶化ガラスの作製

下水汚泥焼却灰を主原料として建材に適した結晶化ガラスの作製を試みた。副原料には安価な石灰石（ CaCO_3 ）とドロマイト（ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ）などを使用した。

0.1 ～ 20 μm の柱状結晶をガラス中に均一に生成させると高強度の結晶化ガラスができることはよく知られている²⁾。結晶化ガラスの作製にはガラス成分、結晶成分そして結晶核成分が不可欠である。結晶化には図1に示すように低温での結晶核形成と高温での結晶析出の2段階の熱処理が必要となる。結晶核形成剤には酸化チタン、りん酸塩、硫化鉄などがあるが、下水汚泥焼却灰にはこれらの結晶核成分が含まれており新たに結晶核形成剤を添加する必要はなかった。本実験では還元雰囲気中で溶融したとき熱処理過程で硫化鉄のコロイドが形成し結晶核として有効に働くことがわかった。

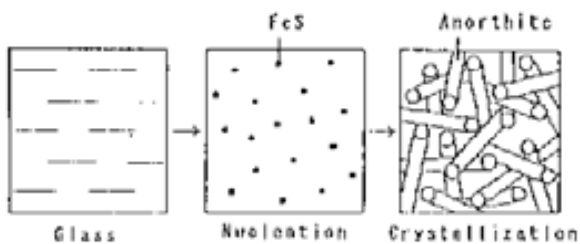
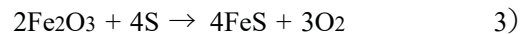


図1 結晶化プロセス

下水汚泥焼却灰には鉄、硫黄、炭素が含まれ、鉄と硫黄はいろいろな化合物をつくっていると考えられるが、酸化第二鉄、硫酸ナトリウムとして存在すると仮定すると溶融および熱処理過程で下

記に示す反応式 1)～ 3)により硫化鉄が生成する。



下水汚泥焼却灰はけい酸とアルミナが主成分であるから石灰石を加えると $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 3成分系になり、 β -ウォラストナイト（珪灰石 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）やアノーサイト（灰長石 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）結晶が析出することが予想される。組成によりどんな結晶が生成するかは平衡状態図から推定できる³⁾。

図2に示す工程に従って結晶化ガラスを作製した。下水汚泥焼却灰 200g に対して各割合副原料を秤量し、自動乳鉢で 30 分間混合して調合バッチとした。バッチを容量 130cc のフタ付アルミナルツボに入れ密閉してシリコニット電気炉中で 1450℃、2 時間溶融した後、鉄板上に流し出した。この原ガラスを電気炉中で 800℃、1 時間保持して結晶核形成を行った後 1050℃、2 ～ 4 時間保持して結晶化ガラスを作製した。得られた結晶化ガラスをハンマーでたたき、その割れやすさを強度の目安とした。破断面を顕微鏡観察して結晶の析出や空隙の発生状況を確認した。X線回折により析出結晶を同定し、結晶化度を推定した。熱処理時間を長くすると結晶化度は増すが空隙が発生して強度は低下した。ルツボを密閉しないで溶融した場合、ガラス表面にのみ結晶が析出し内部は結晶化しなかった。これは、酸化雰囲気中で硫黄や炭素が酸化され揮発してしまい硫化鉄の結晶核が形成されなかったためと思われる。

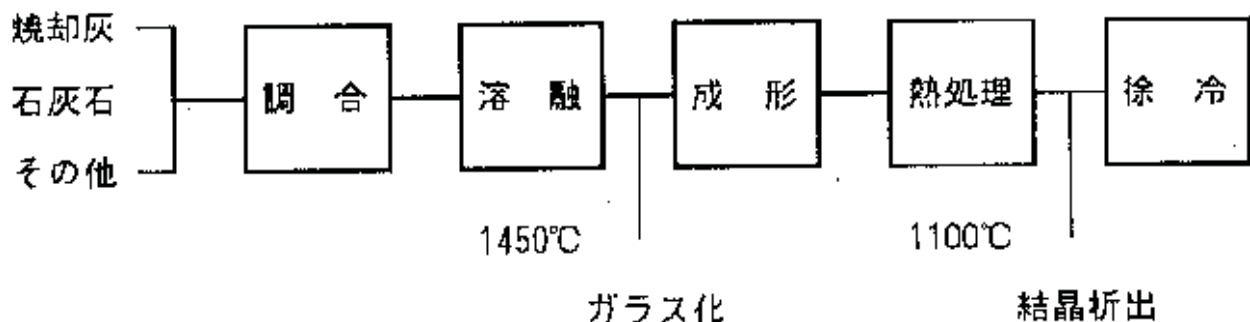


図2 作製工程

表 3 に示す調合組成から結晶化度 30 ～ 50% の高強度で耐候性に優れた結晶化ガラスが作製できた。石灰石を適量加えた結晶化ガラスの主結晶はアノーサイトであった。石灰石の割合が少ないと結晶化せず、多すぎると塊状結晶のゲーレナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) が析出し空隙も発生して強度は著しく低下した。表 3 No.1 の組成ではけい酸などの網目形成酸化物の割合が少なく結晶化しやすいため熱処理条件を変えると脆い結晶化ガラスができる場合があった。石灰石とともにけい砂を適量加えた No.2 の組成では熱処理条件が変動しても安定して高強度の結晶化ガラスが得られた。けい砂が過剰になると結晶化しにくくなるが、ソーダ灰を少量添加した No.3 の組成からは高強度の結晶化ガラスが作製できた。

表 3 調合組成

	1	2	3	4	5
下水汚泥焼却灰	100	100	100	100	100
石灰石	50	50	60		
ドロマイト				50	60
けい砂		10	30		20
ソーダ灰			10		10

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 3 成分系平衡状態図に表 3 No.1 から 3 および下水汚泥焼却灰の 3 成分組成をプロットすると図 3 になる。アノーサイト結晶

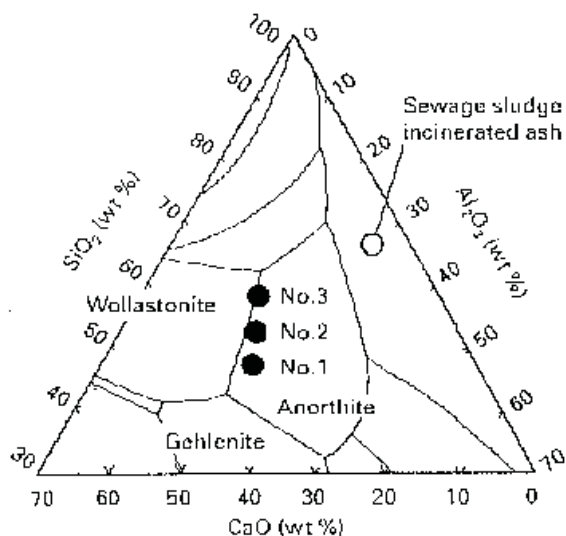


図 3 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 3 成分系平衡状態図

が析出した No.1 から 3 は状態図においてもアノーサイトの領域に属することがわかった。

石灰石に替えてドロマイトを添加するとさらに高強度の結晶化ガラスが作製できた。ドロマイトを加えたときの主結晶はディオプサイド (透輝石 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)、フォルステライト (苦土カンラン石 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) およびアノーサイトであった。2 種以上の結晶が混在すると強度は向上すると考えられる。石灰石の場合と同様、表 3, No.4 の組成ではけい酸分が少なく熱処理に注意が必要であったが、No.5 の組成では安定して高強度の結晶化ガラスが作製できた。

原ガラスは真っ黒で光沢のある滑らかな表面であるが、結晶化ガラスは褐色で凹凸のある表面になった。これは熱処理における表面の鉄の酸化と結晶化にともなう体積収縮に基因する。

4. 開発品の特性

原料コストが最も安い表 3, No.1 の調合組成つまり下水汚泥焼却灰と石灰石の割合が重量比で 2:1 の結晶化ガラスのタイルを作製し、その特性試験を行った結果を次に述べる。

図 4 の X 線回折チャートから主結晶はアノーサイトで、結晶化度は 50%程度と考えられる。最も高いピークはアノーサイトではなく、同定できなかったがアパタイトなどいくつかの結晶が重なっていると思われる。

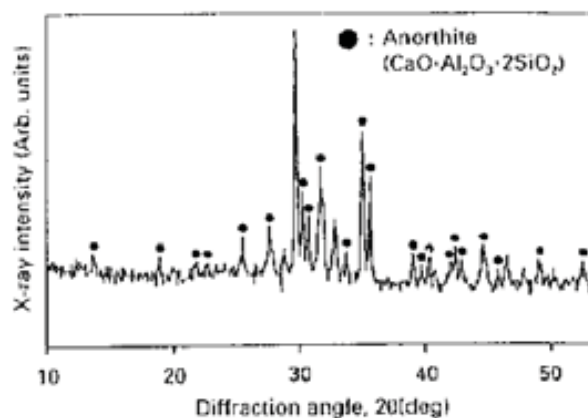


図 4 X 線回折チャート

図5の熱膨張曲線をみると、結晶化ガラスは原ガラスに比べ熱膨張係数が小さく、高温まで変形していない、つまり、耐熱性、耐熱衝撃性とも高いことがわかる。

図5 熱膨張曲線

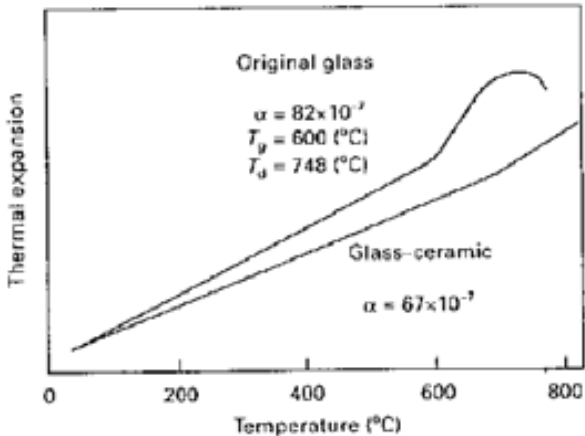


図6は結晶化ガラスの破断面の走査電子顕微鏡写真であるが、太さ 0.5μm、長さ 2μm 程度の柱状結晶（アノーサイト）が無数絡み合って析出している様子が観察できる。

図7は試作したタイル（75 × 75mm）である。鉄など有色金属が多いため成形後のガラスは黒色で、熱処理後は表面が酸化されて褐色になり、研磨するとき綺麗な大理石状の模様があらわれた。

結晶化ガラスの特性値を天然石と比較して表4

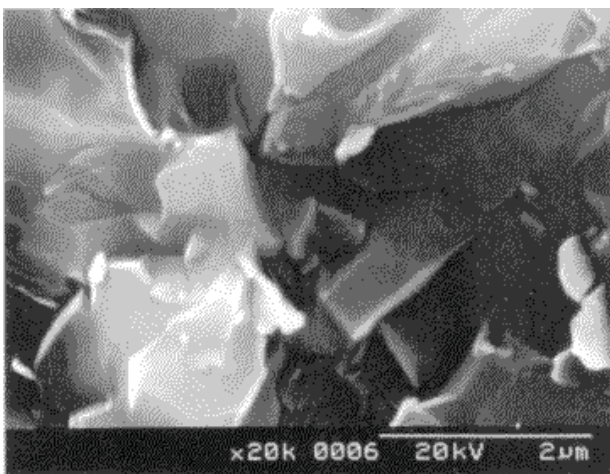


図6 走査電子顕微鏡写真

に示す。結晶化ガラスは特に強度および耐酸性がきわめて高く、建材に適した特性をもっていることがわかる。

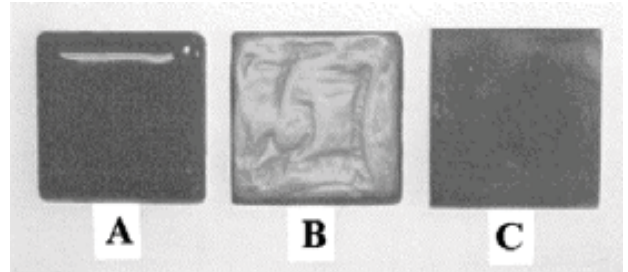


図7 試作したタイル

A:原ガラス, B:結晶化ガラス, C:研磨した結晶化ガラス

表4 特性値

	開発品	大理石	御影石
曲げ強度 (kg/cm ²)	500	110	150
比重	3.0	2.7	2.7
モース硬度	6	3	5~6
熱膨張係数(× 10 ⁻⁷)	67	80~26	50~150
耐酸性 (%)*	0.1	10.3	1.0
吸水率 (%)	0.0	0.30	0.35

*1% H₂SO₄, 25°C, 650 時間浸漬後の重量減

5. おわりに

下水汚泥焼却灰を主原料として安価な副原料を添加するだけで、高強度で耐候性に優れた結晶化ガラスが得られた。きれいな研磨面は高級建材としても遜色ないものである。実用化にあたっては、成分変動や鉄分による耐火物の侵食など困難な問題も予想されたが、下水処理装置メーカーが実用化に成功している。

本技術は他の多くの無機系廃棄物や火山噴出物に応用が可能と思われる。

参考文献

- 1) 東京都下水道局「リサイクル読本」(1995)
- 2) 作花済夫他「ガラスハンドブック」朝倉書店(1975)
- 3) "Phase Diagrams for Ceramists" The Amer. Ceram. Soc. (1964)

福島県福島市飯坂町中野に産する火山ガラス質堆積物

紺野 四郎

丸中白土株式会社, 960-0261 福島市飯坂町中野字蛭田 66

1. はじめに

中野白土を原料とする工業製品の新開発のため、東北大学名誉教授鈴木舜一先生の指導を得て福島県ハイテクプラザと丸中白土(株)の共同研究を、平成 9 年より実施している。今回研究作業の一つである鈴木先生のまとめられた「中野白土の成因について」を紹介する。

2. 中野白土の岩質の特徴

1) 白色・軟質のため、白土と呼ばれるが、これは細粒ガラス質凝灰岩である。

酸性白土と呼ばれるものとは全く異なる。一般に、酸性白土は、モンモリロナイトやハロイサイトーモンモリロナイト混合層鉱物、すなわち粘土鉱物からなるものである。

2) 鉱物顕微鏡下で観察すれば、主に火山ガラス片からなり、微量の石英・斜長石などの結晶片、および淡水生の珪藻を含んでいる。

3) ガラス片はほとんど未変質でその大きさは、一般に 50 μ m 以下で 20 ~ 40 μ m のものが多いが、100 μ m 程度のものも含まれる。火山ガラス片には、ごく微細な気泡（楕円形から管状で、ガス・メタン他水分が主体）がしばしば認められる。

4) 石英と斜長石の粒径は 20 ~ 40 μ m 程度で、珪藻は 20 ~ 30 μ m である。

3. 中野白土の地質時代と堆積環境

1) 中野白土のガラス質凝灰岩は、新第三紀層上部の赤川層に属するものである。

赤川層の地質時代は後期中新世から前期鮮新世（約 700 万年 ~ 400 万年）とされている。この時代には東北地方の中央地帯（南北にのびる

地帯）には各所に火山性陥没により内陸の湖盆が形成され、淡水成の地層が堆積したが赤川層もその一つである。

2) 細粒ガラス質凝灰岩を構成する火山灰の供給源は、湖盆周辺で活動していた流紋岩質の火山である。

3) ガラス片は埋没後、地温の上昇により沸石に変化する。斜プチロル沸石への変化は 50 ~ 60 $^{\circ}$ C（時間と温度と間隙水の化学組成により支配）である。

中野白土のガラス質凝灰岩がほとんど未変質であることは、埋没深度が浅く、変質温度に達しなかったことを示すものである。



4. 丸中白土(株)の沿革

1) 明治 17 ～ 18 年 (1884 ～ 1885 年) 頃より米搗粉として、家内工業的に採掘使用されていたと言われている。

2) 明治 36 年 (1903 年) 稼行業者が組合を組織するが、まもなく解散。

3) 大正 6 年 (1917 年) 山主数名と相諮り、中野白土同業組合を組織し、製品商標ならびに規格の統一を行い、米・麦搗精用白土としての品質評価を得ると共に企業活動の認識を高めるに至った。

4) 大正 8 年 (1919 年) 2 月同業組合を発展的に解散、中野白土株式会社として創立、資本金 7 万円、動力用送電線の導入を計り、最新の選砵解砕篩分機の設備を投入、生産量年間 1 万トン余、供せて販売代理商 3 店を指定し、営業活動を行う。

5) 昭和 13 年 (1938 年) 法改令に伴い米・麦搗精用より撤退。洗剤研磨剤用、セメント混和剤用等に転換を計る。

6) 昭和 16 年 (1941 年) 戦時下の労働力不足、生産資材の統制等により生産体制の縮小を余儀なくされる。

7) 昭和 19 年 (1944 年) 工場、倉庫等を軍需工場に接収され、殆ど開店休業状態にて経過する。

8) 昭和 25 年 (1950 年) 戦後の衛生思想の普及向上により、万能磨粉としてのクレンザーの需要増に対応し、生産体制の整備確立を計る。

9) 昭和 36 年 (1956 年) 称号を丸中白土株式会社と改め、指定代理商制度を統合し、営業体制を確立する。

10) 昭和 40 年 (1965 年) 国道 13 号線の開通と相俟って、生産部門設備の一大改良増設及び合理化 (完全火力乾燥に切り換え) と、生産量の

拡大を実施。

11) 昭和 41 年 (1966 年) クレンザー製品の受託化工部門の拡大増強を計る。

12) 昭和 50 年 (1975 年) 加工部門の需要拡大に伴い大口得意先と提携、福島産業株式会社を設立。加工事業の独立発展を期す。

13) 昭和 57 年 (1982 年) 精密乾式分級機、集塵機、サイクロン等の新設と製造工程の改善を実施。新農薬用粉剤の製造と販売の拡大を計る。

14) 昭和 62 年 (1987 年) 微細中空ガラス球 (シラスバルーン) 原料への適合性により、新用途開発育成。【九工研 木村、陣内両先生のご指導を得る。】

15) N 社の技術開発によるコンクリート躯体防水剤の生産開始。建材向け出荷拡大。

16) 平成 1 年 (1989 年) VSI (火山珪酸塩工業) 研究会加盟。

17) 平成 4 年 (1992 年) 一般バルーン向け原料として出荷開始。並びに、超微粒バルーン向け原料開発に着手。貯砵場及び直火型白土乾燥設備新設。生産効率の大幅アップと建材需要拡大に対応しての生産能力アップを計る。

18) 平成 7 年 (1995 年) 超微粒バルーン向け原料としての出荷開始。

19) 平成 8 年 (1996 年) コンクリート強化剤としての新製品の受託生産開始。

20) 平成 9 年 (1997 年) 福島県ハイテクプラザと白土の高度利用に関する共同研究開始。

5. 今後の課題

1) 鉱床全体の地質精査。

2) 良質の発泡原料供給のため、加熱変化特に気化成分とガラスの発泡の関係を究明。

3) 各種充填剤の品質向上要望に応えるため、乾式分級装置の精度と効率の改善。

シラスおよびその関連鉱物によるセシウムおよびストロンチウムの固定化

植 村 寿 子 ・ 染 川 賢 一

鹿児島大学工学部、890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40

1. 緒 言

エネルギー資源に乏しいわが国はその電力の 1/3 強を原子力発電に頼っており、その比率は増大している。しかしこの使用済み核燃料の中で最も発熱性で、多量に存在し、生物への影響が大きいといわれている元素は $^{137}\text{Cs}^+$ 、 $^{90}\text{Sr}^{2+}$ で、何らかの処置が望まれている。これらの処理は現在 1,200 °C でのホウ珪酸ガラス固化がなされ、発熱が 400 °C から 100 °C 程度に下がるまで 4～5 年以上六ヶ所村に一次保管される事になっている(図 1)。その後は 2010 年頃までに地殻(岩石中へ)処分地の決定がなされ、2020 年頃から永久処分が実施される予定¹⁾であるが、一般廃棄物と同様地下水への溶出問題、そして処分地の安全性など多くの難問がある。これに関しては岩石と固化体との間を膨張係数の大きなベントナイトで埋めて水を近づけない緩衝材の研究が進んでいる^{2,3)}。ところで南九州一帯に広く賦存するシラスは無定形で、火山ガラスが 9 割を占め、我々のゼオライト化の研究で大変反応性に富む事を明らかにしている^{4,5,6)}。他方、菅野らは各種のゼオライトの Cs^+ 交換体を 1,000 °C 以上の高温で焼成する事に

よりポルサイト化し、その Cs^+ の浸出率を測定している。そしてこれは現在行われているホウ珪酸ガラス固化体より 1/100 浸出率が小さいと報告している⁷⁾。

本研究では反応性の高いシラスおよびその関連鉱物(酸性白土、珪石、P 型ゼオライト)からの低温水熱反応によるポルサイト合成を行った。また Sr^{2+} に関しても同様の実験を行った。

2. 原料および実験

シラス(清新産業提供)、酸性白土(和光純薬工業)、珪石(鹿児島県硫黄島産)および P 型ゼオライト(シラスから合成した)の化学組成を表 1 に示した。組成的には Na-P 型ゼオライトや Cs^+ で交換した Cs-P 型ゼオライトが最もポルサイトに近い。ポルサイト合成についてはこれらの各出発組成比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (S/A と略)、 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (C/S)、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (H/N))を調製したが、珪石はほとんど Al 分を含んでいないのでアルミ源としては $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、または $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を、S/A を変える場合にはシリカ源として Aerosil を追加した。これらは加圧下(4.9MPa)、150 °C(0.4MPa)、あるいは大気圧下(0.1MPa)、100 °C 等で水熱反応を行った。ポルサイトの結晶化度は文献⁸⁾により A 型ゼオライトより合成した純粋なものを標準品とし、X 線回折法で求めた。なお本研究は Cs^+ 、 Sr^{2+} の硝酸塩を用い、また Cs^+ の浸出率は IAEA の方法に従った。

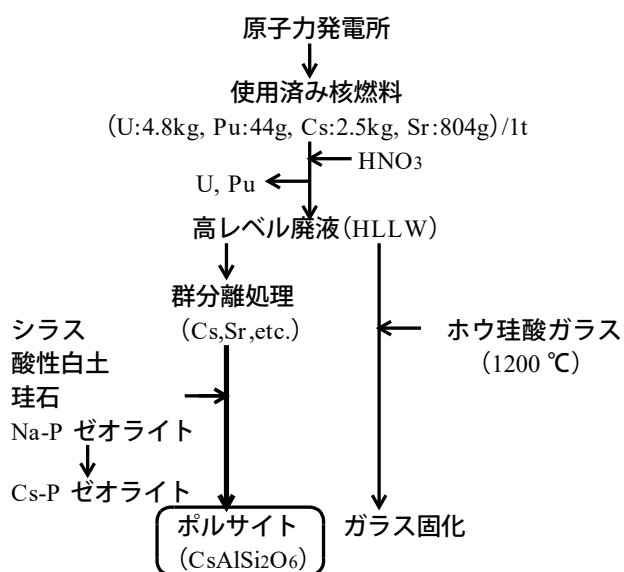


図 1 Cs^+ とシラス、酸性白土、珪石、ゼオライト等からのポルサイト合成過程

表 1 ポルサイトと各種のポルサイト原料の組成分析結果 (%)

	シラス	酸性白土	珪石	ポルサイト	Na-P 型	Cs-P 型
SiO_2	71.60	64.14	92.05	38.51	48.32	44.55
Al_2O_3	13.85	13.17	2.05	16.34	23.00	16.20
Na_2O	3.43	0.53	0.37	0	11.60	4.95
Cs_2O	0	0	0	45.15	0	25.30
S/A	8.7	11.9	77.9	4.0	3.6	4.7
N/S	0.4	0.1	0.3	0	0.8	0.5
C/A	0	0	0	1	0	0.6

3. 結果

3. 1 シラスおよび酸性白土からのポルサイト合成

まず、我々は反応性に富むシラスのポルサイト化を試みた。結果を図2と3に示した。シラスを活性化するアルカリ量が重要な要因と思われる。

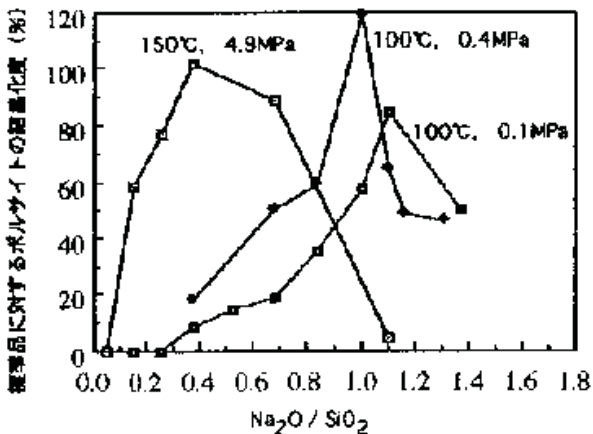


図2 シラスからポルサイト合成におけるアルカリの影響

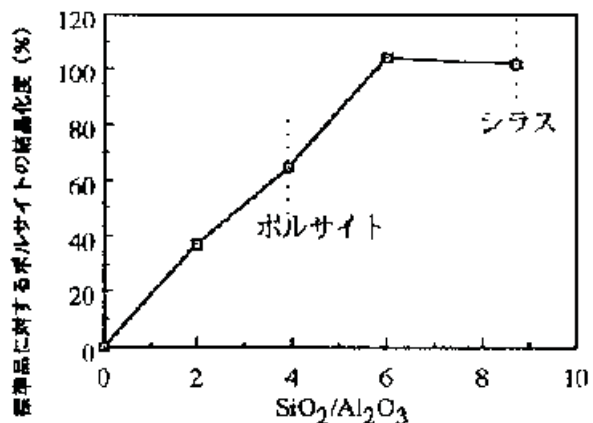


図3 シラスからポルサイト合成に対する $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の影響

そこで出発組成 (N/A, S/A) について調べた。その結果反応温度や圧により必要なアルカリ量が異なり、反応条件が緩和になるほど多量のアルカリが必要である事が分かった。S/A は目的のポルサイトが4であるのに対し (表1), 最適合成条件として6~10が必要という事も分かった。この場合シラスは8.7である事から何も追加する必要はないのが利点である。また C/S, H/N モル比に関しても同様に調べ、最適範囲を明らかにしている。

つぎに組成的にはシラスに近く、同じく無定形

である酸性白土を原料にしたポルサイト合成を行ったがその反応性はシラスより悪かった (図4,5)。

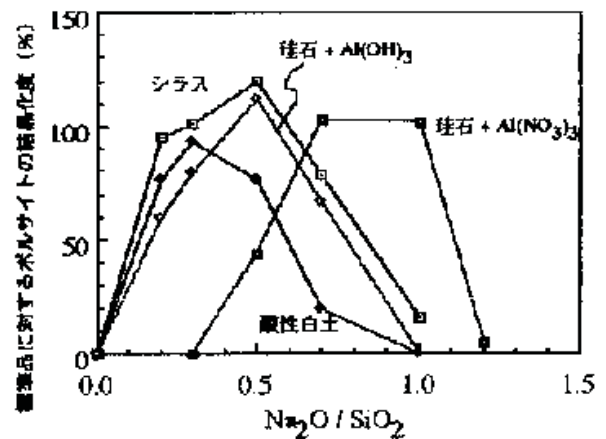


図4 各種原料を用いた加圧下, 150 °Cでのポルサイト合成時のアルカリの影響

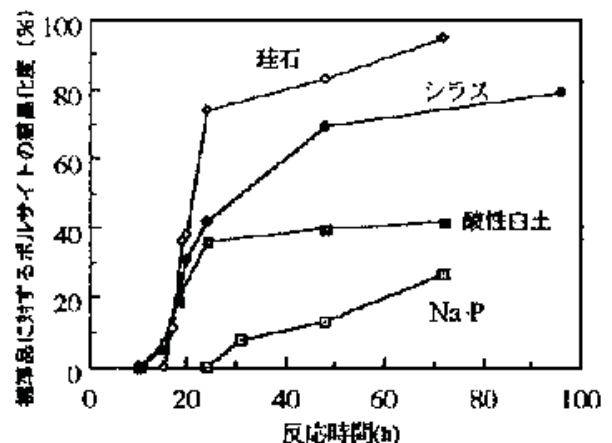


図5 シラス, 珪石, 酸性白土, Na-P 型ゼオライトからのそれぞれ最適出発原料組成比で 76-88 °Cでのポルサイト合成

3. 2 珪石からのポルサイト合成

つぎに鹿児島県の硫黄島に産する珪石を原料にしてポルサイト合成を加圧下と大気圧下で行った。Al 源として $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を追加したが、Al 源により最適アルカリ量が異なった。この反応性については 150 °Cでは図4のようにシラスとほとんど同等の反応性を示した。しかし 100 °C, 大気圧下の場合珪石はこれまでの材料の中で一番早い反応性を示した (図5)。軽石は外から Al を添加しており、シラスや酸性白土のように Al 分の溶出時間が不要であるため、ポルサイト化反応が早くなったと解釈される。

3. 3 Na-P型ゼオライトからのポルサイト合成

つぎに我々がシラスから最も容易に合成できる事を報告した Na-P 型ゼオライトを原料にしてポルサイトの合成を試みた。この材料の利点はイオン交換能をもつため、外部に低濃度で滴れ出た Cs+があればこれを選択的に取り込む性質がある事とさらにこの取り込んだゼオライトが地下水と地熱や核分裂熱 (^{137}Cs と ^{90}Sr が主な発熱源である) で自然にポルサイト化する可能性がある事である。

はじめにシラスから合成した各種のゼオライト種と P 型、そして価格の安い天然ゼオライトを比較しながら Cs+に対するイオン交換能を調べた。その結果、下記に示したように Cs+交換量はゼオライトの結晶構造の違いにより低濃度と高濃度で若干異なり、陽イオン交換樹脂 IR-120 やどのゼオライト (Na-A 型, -X 型, Crinoptilorite, Mordenite) よりも P 型が最も高い交換能を示した。即ち

低濃度 (350-515ppm):

$\text{Na-P}(1.47\text{meq/g}) \geq \text{Na-A} > \text{IR-120} > \text{Na-X} > \text{Mor.} > \text{Cri.}$

高濃度 (1970-1990ppm):

$\text{Na-P}(1.84\text{meq/g}) \geq \text{Na-X} > \text{Na-A} > \text{Mor.} > \text{Cri.}$

従って、この Na-P 型と Cs-P 型を原料にして加圧下 (4.9MPa) と大気圧下 (0.1MPa), 100, 200 °C で水熱反応を行った。その結果、P 型はシラス等と違って結晶質であるためなかなか反応しなかったが、アルカリ添加量 (N/S) を増したら大気圧下, 100 °C 以下でもポルサイト化が起こり、最適合成条件を明らかにできた。そして S/A 比の影響も受け、11 が最もよい事が分かった (図 6)。

最後にこれまで述べた 4 種の各材料の反応性を比較した。その結果、図 2 に示した 150 °C, 加圧下ではその差は小さかったが、図 5 の 80 °C 前後, 大気圧下では大きく差が見られ、

硫黄島珪石 $\geq$ シラス $>$ 酸性白土 $>$ P 型ゼオライトの順であった。なお、100 °C ではシラスは珪石と同等であった。

またそれぞれの材料からのポルサイト合成に関する最適条件を表 2 にまとめた。

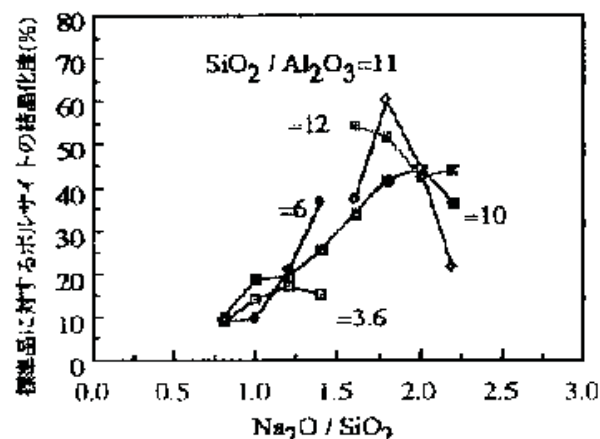


図 6 Na-P 型ゼオライトからのポルサイト合成に関する 100 °C, 72 時間でのアルカリの影響

表 2 ポルサイト合成に関する材料別の最適出発組成比

	S/A	N/S	C/A
シラス	8.7	1.2	0.9
硫黄島珪石	8.7	1.2	1.0
酸性白土	8.3	1.0	1.0
Na-P ゼオライト	11.0	1.8	2.6

3. 4 ポルサイトからの Cs+の浸出率の測定

つぎに文献に従って A 型ゼオライトと Cs+から 1200 °C で焼成して得たポルサイトを標準品として、シラスの水熱反応 (加圧下, 大気圧下) で得られたポルサイトそしてその焼成物 (800 °C, 1,000 °C, 1,100 °C, 1,200 °C) からの蒸留水への Cs+の溶出率を国際原子力機関 (IAEA) 法 (sample: 1g, 蒸留水: 10ml, 25 °C, 24h) で調べた 6)。その結果を表 3 に示す。

表 3 シラスから合成したポルサイトからの Cs+の浸出試験結果

	比表面積 (cm ² /g)	Cs+の浸出率	
		(g/cm ² ・day)	%
ポルサイト (加圧下)	2.9×10^4	$3.1 \sim 4.3 \times 10^{-7}$	0.89~1.27
" (800 焼成)	3.2×10^3	$1.6 \sim 3.3 \times 10^{-7}$	0.05~0.11
" (1000 °C)	2.2×10^3	$1.3 \sim 5.1 \times 10^{-7}$	0.03~0.11
" (1100 °C)	-	-	0.01~0.05
" (1200 °C)	-	-	0.01~0.08
" (大気圧下)	1.7×10^5	$7.1 \sim 11 \times 10^{-9}$	0.12~0.18

IAEA の浸出率は次式のように表面積で割って 1 日当たりが計算され、(g/cm²・day) と表示されるが、高温で焼成したものは表面が溶融して比表面積が非常に小さく一部測定できなかった。従って比較するためポルサイト中の 25℃における Cs⁺の 1 日当たりの Cs⁺浸出率 (%) も同時に表示した。その結果、(g/cm²・day) 表示では菅野らが報告した IAEA 法の結果とはほぼ同じ 10⁻⁷ から 10⁻⁹ (ガラス固化体は 10⁻⁵) オーダーの結果が得られた。しかし、1 日当たりの Cs⁺の浸出率を %で見ると驚いた事には一番溶出率の低い 1200℃焼成物でさえ Cs⁺浸出率が 0.01%で、生のポルサイトは 0.89 ~ 1.27%とかなり大きい溶出である事が分かった。また大気圧下で合成した物は加圧下で合成した物より合成時のアルカリ環境が高いにも関わらず約 1/7Cs⁺浸出率が小さい事も分かった。しかしこれを焼成すると焼成温度が高いほど浸出率の%が下がった。

3. 5 Sr²⁺の固定化

Sr²⁺に対してもイオン交換能を調べた。その結果、シラスから造った Na-P 型は 3.2meq/g のイオン交換量を示した。これは Na-P 型ゼオライト 1g 当たり大体 Sr²⁺142mg の吸着に相当する。また他のゼオライトと比べると A 型、X 型に若干交換能が劣るが、Sr-A 型、Sr-X 型ゼオライトが 800℃の高温まで安定で多量の Sr²⁺が溶出するのに対し、Sr-P 型は 300℃で無定形になる事が特徴的で、これからの Sr²⁺浸出率はほとんどみられなかった。

4. 結 論

シラス、酸性白土、硫黄島珪石、またシラスから作った P 型ゼオライトなどをシリカ・アルミナ源として Cs⁺と共に加圧下、150℃と大気圧下、100℃以下の低温でアルカリ水熱反応を行った。出発組成モル比 (S/A, C/S, H/N) の制御が必要であるが、一番影響の大きいのは N/A と S/A で

あった。そして 100℃の低温水熱反応で比較的容易にポルサイト化させる事ができた。また各材料の反応性は硫黄島珪石 ≧ シラス > 酸性白土 > P 型ゼオライトの順であったが、硫黄島珪石は Al を含まないので用いた珪石の約四分の一 gAl を追加する必要がある。酸性白土は反応性が低い。P 型は結晶質であるため多量のアルカリを必要とし、反応性も劣った。従ってポルサイト化材としてはシラスが最も良いと思われる。しかし P 型は一方で Cs⁺に対するイオン交換能が高いので地下水などに漏れ出た Cs⁺の回収とそれをそのままの自然環境下でポルサイト化できる可能性を示している。従って、ゼオライトは現在研究が進んでいるペントナイト等の緩衝剤と併用してその外側 (岩石側即ち水側) に第 2 緩衝剤として配置するならば例えば漏れ出た Cs⁺とポルサイト化させ得るのではないと思われる。

つぎにシラスから低温で合成したポルサイトからの IAEA 法による Cs⁺浸出率を調べた。その結果、現在行われているホウ珪酸ガラス固化法の 1/10 から 1/100 の浸出率であった。

最後に鹿児島県工業技術センターの素材開発部とサンケイ化学 (株) の方々に分析器機を使わせて頂きました。感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 橋本好一, 放射性廃棄物研究, 2, 1 (1996)
- 2) 菅野卓治, 高レベル廃棄物処分における緩衝材の役割と性能, (緩衝材に関する資料調査), 1(1988)
- 3) 穂刈利之, 沖原光信, 石井阜, 小島圭二, 放射性廃棄物処理, 3, 15 (1996)
- 4) 植村寿子, 染川賢一, 隈元実忠, 鹿児島大学工学部研究報告, 24, 145 (1982)
- 5) 故隈元忠実, 植村寿子, 染川賢一, 鹿児島県資源開発協議会調査研究報告, 21-2, 14(1984)
- 6) 植村寿子, 染川賢一, 日本化学会誌, 1989, 338
- 7) 菅野卓治, 粘土化学, 25, 1, 1(1985)
- 8) Salah Ann Gallager., J. McCaarthy, J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1173(1981)
- 9) IAEA, Tech. Rep. Ser., 82, 101(1968)

会務報告・お知らせ・ニュース・編集後記

[平成 10 年度微粒バルーン部会報告]

昨年度に引き続き、平成 10 年度は平成 10 年 7 月 24 日と 12 月 16 日の 2 回開催した。来年度については、現在部会員に、①今年度限りで部会を解散する、②3 年目として継続する、③機能性バルーン部会に移行する（酸化チタン被覆バルーン等、機能性バルーンの開発に向けての研究会で、年 2 回程度部会を開催し、機能化の研究会、利用分野の研究会を行う）、④シラスバルーン部会に移行する（シラスバルーン関連の原料供給企業、シラスバルーン製造企業、利用企業の研究会で、年 2 回程度部会を開催し、生産量、利用分野等の情報交換の場とする）、の 4 方向で意見を集約中。

[企画運営委員会・編集委員会報告]

初めての試みとして、平成 11 年 1 月 28 日(木) 10:00 ～ 12:00、東京・総評会館会議室で、企画運営委員会と編集委員会の合同委員会を開催。平成 10 年度 VSI 研究講演会の運営、VSI 研究会ニュースの誌名変更と編集方針、記念誌の販売促進、平成 11 年度総会および特別講演会、同現地研究会などについて討議した。

[平成 10 年度 VSI 研究講演会報告]

去る 1 月 28 日(木)13:00 ～ 17:00、東京・総評会館会議室において、日本セラミックス協会および資源素材学会の協賛のもとに開催。

講演発表は、鹿児島大学工学部の植村寿子氏による「シラスおよび類縁鉱物によるセシウムおよびストロンチウムの固定化」、東京都立産業技術研究所の鈴木蕃氏による「下水汚泥焼却灰を原料とした結晶化ガラスの開発」、丸中白土(株)の紺野四郎氏による「福島県福島市飯坂町に産する火山ガラス質堆積物」、九州工業技術研究所の太源弼氏による「シラスバルーン-石英-アルミナセメント系新磁器素地」、九州工業技術研究所の木村邦夫氏による「光半導体触媒と酸化チタン被覆シラスバルーン」の 5 件。講演会では、参加者による活発な質問・討論が行われ、その後の交流会でも活発な情報交換が行われ盛会裡に終了した。

[平成 11 年度総会開催案内]

平成 11 年 5 月 20 日(木)13:00 ～ 13:50、石川県地場産業振興センター第 2 会議室（金沢市戸水町イ 80 番地、TEL 076-268-2010）において、下記の要領で開催します。

①平成 10 年度事業報告および決算報告の件

②平成 11 年度予算案および事業計画案審議の件

③平成 11 年度役員選任の件

④その他

[平成 11 年度特別講演会開催案内]

平成 11 年 5 月 20 日(木) 14:00 ～ 16:30、総会に引き続き、VSI 研究会委託調査研究の報告を兼ねた特別講演会が下記の要領で開催されます。

①「シリカブラックからの SiC 及び Si₃N₄ ウィスカー成長とその複合材料の作成」

北海道大学大学院 嶋田志郎

②「能登珪藻土とその応用研究について」

石川県工業試験場化学食品部 宮本正規

③ 石川県工業試験場見学

終了後、金沢白鳥路ホテル（金沢市丸の内 6 番 3 号 TEL 076-222-1212）で交流会を行います（参加費：6000 円）。

[平成 11 年度現地研究会開催案内]

平成 11 年 5 月 21 日(金)、金沢市周辺における現地研究会を下記の要領で行います。

見学先：カガライト工業(株)（金沢市釣部町ヤ 14-1、TEL 076-252-3338(代)）工場を予定しています。スケジュール：金沢白鳥路ホテル発(8:00)～兼六園～玉泉園(西田家庭園)～カガライト工業(株)工場～金沢武家屋敷～金沢駅(14:30 頃)。参加希望者は 5 月 6 日(木)迄に事務局宛 FAX (0942-82-5509)または郵送で申し込み下さい(マイクバス使用、負担金：4000 円)。

[維持会員名変更]

新社名(株)アクシーズケミカル、旧社名イデチ化成(株)(平成 11 年 4 月 1 日付)。

[編集後記]

今後、機関誌を充実させ、研究会を発展させるために提案・検討されてきた本誌名の変更が企画運営・編集委員会で認められ、通巻 51 号の本号から「会報」となり、表紙も装いを新たにしました。今後とも会員および関係者の一層のご協力をお願い致します。本号は、左記の研究講演会で発表された方の内、3 名の講師の報告を掲載しています。2 名の講師の報告は次号に掲載します。また、今回紙面の都合で掲載できなかった特許紹介、研究室紹介、新技術・新製品等の記事は次号以降適宜掲載いたします。

(kimura@kniri.go.jp)

VSI研究会会報 第14巻，第2号（通巻51号）1999年4月1日発行（季刊）

発行所 VSI（火山珪酸塩工業）研究会

〒841-0052 佐賀県鳥栖市宿町807-1 九州工業技術研究所内

TEL 0942-82-5161（代） FAX 0942-82-5509 振替口座 01750-2-58968

http://www.kniri.go.jp/stuff/stuff/kimura/vsi_j.html