

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04207

研究課題名(和文) Interaction and stabilization of organic radioactive waste in geopolymer

研究課題名(英文) Interaction and stabilization of organic radioactive waste in geopolymer

研究代表者

Y Elakneswaran (Elakneswaran, Yogarajah)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：60769090

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：メタカオリンベースの地質重合体は油を固定化することができない。しかし、界面活性剤の助けを借りることで、地質重合体は油分を成功裏に固定化することができる。界面活性剤は油の表面を負から正に変え、それによって地質重合体の反対側の表面と相互作用させることができるようにする。ただし、油含有量が増加すると、生成される複合体の圧縮強度は低下した。これは、多孔性が増加したことによるものであり、時間の経過とともに水和生成物が孔を埋めると強度が増加した。TOC分析の結果によると、油は地質重合体内にしっかりと固定されており、長期間水中に浸漬しても、溶出量は徐々に0.2%に近づいている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この研究結果から、地質重合体は油を固める有望な解決策となり得ることが示唆される。ただし、油の存在によって引き起こされる多孔質には十分な注意が払われる必要があり、その結果得られる複合材料が、意図された用途に十分な強度を持つことを確認する必要がある。さらに、硬化時間、混合比、環境条件などの要因を考慮して、地質重合体と油の複合材料を最適化するために追加の研究が必要である。これにより、実用的な応用における効果と耐久性を最大化することができる。

研究成果の概要(英文)：The metakaolin-based geopolymer could not solidify the oil. However, the geopolymer can successfully solidify oil content with the help of a surfactant that changes the surface of the oil from negative to positive, allowing it to interact with the opposing surface of the geopolymer. However, the compressive strength of the resulting composite decreased as the oil content increased due to an increase in porosity, and as the hydration products filled the pores over time, the strength increased. According to the results of TOC analysis, the oil is firmly immobilised within the geopolymer, and after long-term immersion in water, the amount of leaching gradually approaches 0.2%. This is a very small quantity, effectively demonstrating the successful achievement of oil immobilisation using metakaolin-based geopolymer.

研究分野：放射性廃棄物

キーワード：セメント化学 ゲオポリマー 油

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

A significant quantity of radioactive and hazardous waste arises from incidents like the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident and other nuclear activities in Japan. Solidification stands out as the most prevalent method for immobilising radionuclide waste, typically employing cementitious materials to stabilise and solidify inorganic waste streams. However, liquid organic radioactive waste, comprising compounds such as Xylene (C₈H₁₀), mesitylene (C₉H₁₂), diphenyloxazole (C₁₅H₁₁NO), and tributyl phosphate (PO(OC₄H₉)₃), cannot be effectively treated with cementitious materials. These organic compounds impede cement hydration, thereby compromising the development of desired physicochemical and mechanical properties [1].

福島第一原子力発電所事故や日本国内のその他の核活動に起因する大量の放射性および有害廃棄物が発生している。放射性核種廃棄物を固定化するための最も一般的な方法は固化であり、通常、無機廃棄物流を安定化および固化するためにセメント系材料が使用される。しかし、キシレン(C₈H₁₀)、メシチレン(C₉H₁₂)、ジフェニルオキサゾール(C₁₅H₁₁NO)、トリブチルリン酸(PO(OC₄H₉)₃)などの化合物を含む液体有機放射性廃棄物は、セメント系材料では効果的に処理できない。これらの有機化合物はセメントの水和を妨げるため、望ましい物理化学的および機械的特性の発現が損なわれる[1]。

Organophilic clay or polymers like NocharR have been utilised as adsorbents for liquid organic waste before solidification [2]. However, the associated costs and the complexity of the immobilisation process underscore the need for alternative materials and methods. Geopolymers have recently gained considerable attention for various applications, particularly in cement-free concrete and the encapsulation of radioactive waste [3]. Additionally, geopolymer shows promise as a material for directly solidifying organic liquid waste and has been explored for developing porosity-controlled materials [4-5]. Effective interaction and control of liquid organic compounds within geopolymer are essential to maximise the potential of geopolymer-organic liquid composites. Consequently, understanding the interface chemistry between the liquid organic compounds/solution and geopolymer/solution is crucial for trapping organic compounds within the solid material, whether through chemical bonding or physical entrapment. However, to date, quantitative studies on this interface chemistry in confining liquid organic compounds within geopolymers are lacking.

有機親和性粘土や NocharR のようなポリマーは、液体有機廃棄物を固化する前の吸着剤として利用されている【2】。しかし、それに伴うコストや固定化プロセスの複雑さから、代替材料や方法の必要性が強調されている。近年、ジオポリマーはセメントを使用しないコンクリートや放射性廃棄物の封入など、様々な用途で注目を集めている【3】。さらに、ジオポリマーは液体有機廃棄物の直接固化材としても有望であり、孔径制御材料の開発にも利用されている【4-5】。ジオポリマーと有機液体の複合材料の可能性を最大限に引き出すためには、ジオポリマー内で液体有機化合物を効果的に相互作用させ、制御することが不可欠。そのため、液体有機化合物/溶液とジオポリマー/溶液の界面化学を理解することは、化学結合や物理的な閉じ込めを通じて有機化合物を固体材料内に捕捉するために重要である。しかし、これまでのところ、ジオポリマー内に液体有機化合物を閉じ込めるための界面化学に関する定量的研究は不足している。

2. 研究の目的

The goal of this research project is to propose a low-cost method for tailoring geopolymers as an innovative material capable of trapping and resisting the leaching of organic radioactive waste, while also assessing the long-term performance of geopolymer-organic composites.

本研究プロジェクトの目的は、有機放射性廃棄物の封じ込めと浸出防止が可能な革新的な材料として、低コストで調整可能なジオポリマーの提案と、ジオポリマーと有機廃棄物の複合材の長期性能評価を行うことである。

3. 研究の方法

Metakaolin-based geopolymer pastes were prepared using metakaolin (Sobueclay, Japan), and the average particle size of the metakaolin was 577.4 nm. The alkali activates solutions (SiO₂: K₂O: H₂O = 1:1:13) were prepared by mixing an aqueous potassium silicate solution (WAKO, Japan) into potassium hydroxide solutions (WAKO, Japan). The geopolymers with varying oil content, lubricating oil (FBK タービン 32, ENEOS), was prepared. The n-Hexadecyltrimethyl ammonium Bromide (CTAB) was adopted as a surfactant. The alkali-

activated solutions were prepared by mixing an aqueous potassium silicate solution into potassium hydroxide solutions at the required concentration until the solution became homogenous and transparent. Potassium hydroxide solutions were prepared by dissolving KOH in ultrapure water. Then, prepared solutions were stored in a laboratory environment (20 °C and RH ≈ 60%) for 24 hours to allow equilibration of the solution. Afterwards, the solution was mixed with oil to create an emulsion, which was used to synthesise the geopolymer-oil samples. Geopolymer-oil (GPOIL) samples were prepared by mechanically mixing stoichiometric amounts of metakaolin with different oil content emulsions. The mixture was kneaded for 15 min to form a homogeneous slurry, followed by an additional 15 min of vibration to remove entrained air before sealing into a mould. The geopolymer-oil paste was cured at 20 °C, 99%RH for 7 and 28 days.

メタカオリンを基材とするジオポリマーのペーストは、日本のソブエクレイ社製のメタカオリン（平均粒子径 577.4 nm）を使用した。アルカリ活性化溶液（SiO₂: K₂O: H₂O = 1:1:13）は、和光純薬工業（WAKO）の水酸化カリウム溶液に同社の水溶性ケイ酸カリウム溶液を混合することで調製された。異なる油分含有量のジオポリマーは、潤滑油（FBK タービン 32, ENEOS）を用いて調製された。界面活性剤として n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）が採用された。アルカリ活性化溶液は、水溶性ケイ酸カリウム溶液を必要な濃度の水酸化カリウム溶液に混合し、均一かつ透明になるまで調製された。水酸化カリウム溶液は、KOH を超純水に溶解して調製された。その後、調製した溶液は室温（20 °C、相対湿度約 60%）の実験室環境で 24 時間保存され、溶液の平衡を図りた。その後、溶液は油と混合され、エマルジョンが作成され、これを用いてジオポリマー-オイルサンプルを合成した。ジオポリマー-オイル（GPOIL）サンプルは、異なる油分含有量のエマルジョンと化学量論的量のメタカオリンを機械的に混合することで調製された。混合物は均一なスラリーを形成するために 15 分間練り、その後、封入された空気を除去するためにさらに 15 分間振動させてから型に封入した。ジオポリマー-オイルペーストは、20 °C、相対湿度 99%の条件で 7 日間および 28 日間養生された。

The workability of the geopolymer can be assessed by conducting a flow table test similar to previous studies [6] with mould dimensions of 50 mm diameter and 51 mm height. For the prepared geopolymer paste, 0, 20 and 60-minute flow table tests were performed. The spread diameters were measured four times, and the average was taken. The assessment of compressive strengths for distinct sample types was undertaken to scrutinise the fluctuations in the compressive strength of geopolymers subject to diverse oil encapsulations. Compressive tests adhered to the standards outlined in JIS A 1108, employing a loading speed of 0.6 N/mm² per second [7]. Each sample type underwent three individual tests, and the average strength was derived from these measurements. The pore structure analysis was conducted utilising a Scanning Electron Microscope (SEM: JSM-IT200, JEOL, Japan) with a 15 kV acceleration voltage. For the resin sample preparations, 2 mm thick samples were sliced from the cylindrically casted samples, and they were immersed in epoxy resin after removal of water by dehydrating and cured in 65 °C. Then the samples were polished using diamond paste and gold dust coated for SEM observation. In addition, a geopolymer suspension with a solid-to-water ratio of 1 g/L was prepared for zeta potential measurements using a zeta potential and particle size analyser apparatus (ELSZ-1000ZS).

ジオポリマーの作業性は、直径 50mm、高さ 51mm の型を使用して、以前の研究と同様のフローテーブル試験を実施することで評価できる。調製したジオポリマーペーストについては、0 分、20 分、60 分のフローテーブル試験を行った。拡がり直径は 4 回測定し、その平均値を取った。異なる種類のサンプルについて圧縮強度の評価を行い、さまざまな油包摂に対するジオポリマーの圧縮強度の変動を詳しく調べた。圧縮試験は JIS A 1108 に従い、0.6 N/mm² 毎秒のロード速度で実施された。各サンプルタイプは 3 回の個別試験を受け、その測定値の平均強度が求めた。孔構造の解析は、加速電圧 15 kV の走査型電子顕微鏡（SEM: JSM-IT200, JEOL, Japan）を使用して実施した。樹脂サンプルの準備のために、円筒形に鑄造されたサンプルから厚さ 2 mm のサンプルをスライスし、脱水して水を除去した後にエポキシ樹脂に浸漬し、65 °C で硬化させた。その後、サンプルはダイヤモンドペーストを用いて研磨し、SEM 観察のために金粉をコーティングした。さらに、固体対水の比率が 1 g/L のジオポリマー懸濁液を準備し、ゼータ電位測定のためにゼータ電位および粒子サイズ分析装置（ELSZ-1000ZS）を使用した。

4 . 研究成果

Geopolymer with oil content from 0% to 20% was prepared and cured under 20 °C, 99% RH for 28 days. The results showed that the interaction between organic liquid and metakaolin-based geopolymer was not realised, as shown in **Fig. 1**. The reason for its failure was explored through zeta potential, where both pure oil and geopolymer [6] show the negative value of

zeta potential and repel each other. The surfactant was added to change the negative relationship between the two. **Fig. 2** shows the zeta potential value of pure oil and oil with cationic surfactant CTAB and their pH. The surfactant has changed the surface of the oil from negative to positive, but it does not influence the pH. The surface-modified oil can easily interact with the opposing surface of the geopolymer. Thus, the oil can be successfully solidified in the geopolymer, as shown in **Fig. 3**. The lipophilic group of the surfactant is attached to the organic liquid whereas the hydrophilic group is joined to the reaction products of geopolymer. Through this interaction and the opposite surface charge mechanism, the oil droplet can be immobilised tightly in the geopolymer. The workability test was conducted on GPOIL paste with varying oil content modified by cationic surfactant. This ensures the flowability and plasticity of fresh geopolymer and allows for proper placement, compaction, and finishing. The result is shown in **Fig.4**. In the short time after the stirring reaction, due to the presence of lubricating oil, there is a certain increase in slump, and by 4 hours, the geopolymer-oil has already begun to harden, losing its fluidity.

0%から20%の油分を含むジオポリマーを調製し、20、相対湿度99%の条件で28日間養生した。その結果、図1に示すように、有機液体とメタカオリン基ジオポリマーとの相互作用は実現されていない。その原因はゼータ電位によって調査され、純粋な油とジオポリマーの両方がゼータ電位の負の値を示し、互いに反発することが分かった。この負の関係を変えるために界面活性剤が添加された。図2は、純粋な油およびカチオン性界面活性剤CTABを含む油のゼータ電位値とそれらのpHを示す。界面活性剤は油の表面を負から正に変えたが、pHには影響を与えてない。表面修飾された油は、ジオポリマーの反対表面と容易に相互作用できるようになる。したがって、図3に示すように、油はジオポリマー内で成功裏に固化される。界面活性剤の親油基は有機液体に付着し、親水基はジオポリマーの反応生成物に結合する。この相互作用と反対の表面電荷のメカニズムを通じて、油滴はジオポリマー内にしっかりと固定される。作業性試験は、カチオン性界面活性剤で修飾された異なる油分含有量のGPOILペーストに対して実施された。これにより、新鮮なジオポリマーの流動性と可塑性が確保され、適切な配置、締固め、および仕上げが可能になる。その結果は図4に示す。攪拌反応後の短時間で、潤滑油の存在によりスランプが一定程度増加し、4時間後にはジオポリマー-オイルがすでに硬化を開始し、その流動性を失う。

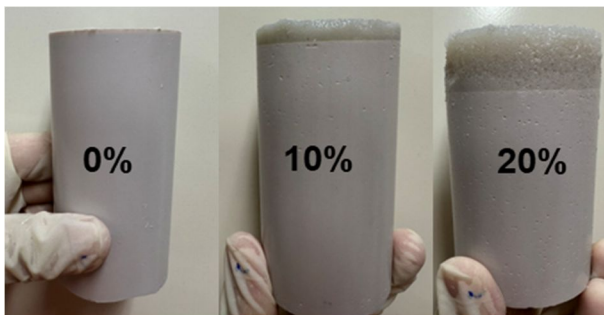


Figure 2. Zeta potential of oil with

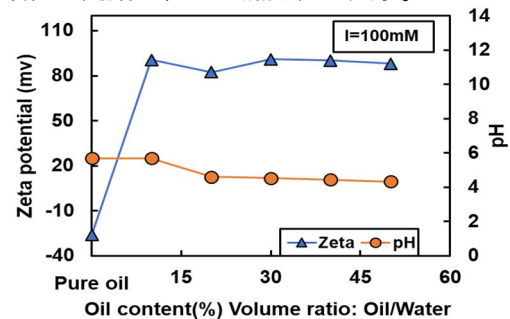


Figure 1. GPOIL with no surfactant surfactant



Figure 3. GPOIL with surfactant

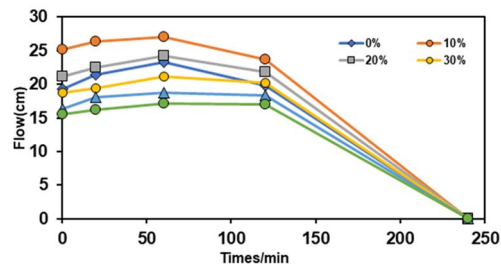


Figure 4. Flow of GPOIL with surfactant

By visually inspecting geopolymer-oil products with and without surfactant, it can be preliminarily determined that there is no noticeable oil leakage from the products after 28 days. However, it cannot be confirmed that the oil is immobilised within the geopolymer. Therefore, the final geopolymer-oil products were cut, polished, and observed internally using SEM for detailed analysis, and the results are shown in **Fig. 5**. The final product without surfactant has an intact internal structure without pores, indicating that the oil has not been immobilised within the geopolymer. In contrast, the final product with added surfactant exhibits numerous regularly shaped spherical pores internally. This indicates the successful

immobilisation of oil within the geopolymer and suggests potential considerations for developing porosity-controlled materials in the future.

界面活性剤ありとなしのジオポリマー-オイル製品を目視で検査することで、28 日後に製品から目立った油漏れがないことは概ね確認できた。しかし、油がジオポリマー内に固定されているかどうかは確認できない。そのため、最終的なジオポリマー-オイル製品を切断、研磨し、SEM を用いて内部を詳細に観察した。その結果は図 5 に示す。界面活性剤なしの最終製品は、内部構造が無孔で健全であり、油がジオポリマー内に固定されていないことを示す。一方、界面活性剤を添加した最終製品は、内部に多数の規則的な形状の球状孔が見られる。これは、油がジオポリマー内にうまく固定されていることを示しており、将来の多孔性制御材料の開発に関する可能性を示唆している。

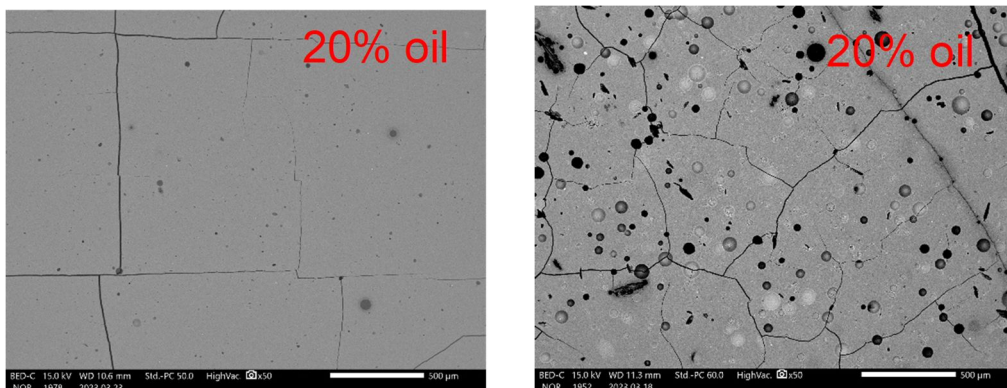


Figure 5. SEM image of geopolymer oil without surfactant (left) and GPOIL with surfactant (right)

The compression strength test was conducted on GPOIL-surfactant with oil content from 0% to 50%, and the results are shown in Fig. 6. As the oil content increased, the compressive strength of the composite decreased due to increment of porosity induced by the presence of oil. This can be attributed to the fact that as the oil content and porosity increased, the number of effective bonding points decreased, resulting in a decrease in strength. As the number of days and hydration increased, the hydration products filled the pores, resulting in an increase in strength.

油分含有量が 0% から 50% の GPOIL-界面活性剤に対して圧縮強度試験を実施し、その結果を図 6 に示す。油分含有量が増加するにつれて、油の存在によって誘発された多孔性の増加により、複合材料の圧縮強度が低下した。これは、油分含有量と多孔性が増加すると、効果的な結合点の数が減少し、それにより強度が低下するためである。日数と水和が進むにつれて、水和生成物が孔を埋め、強度が増加する結果となった。

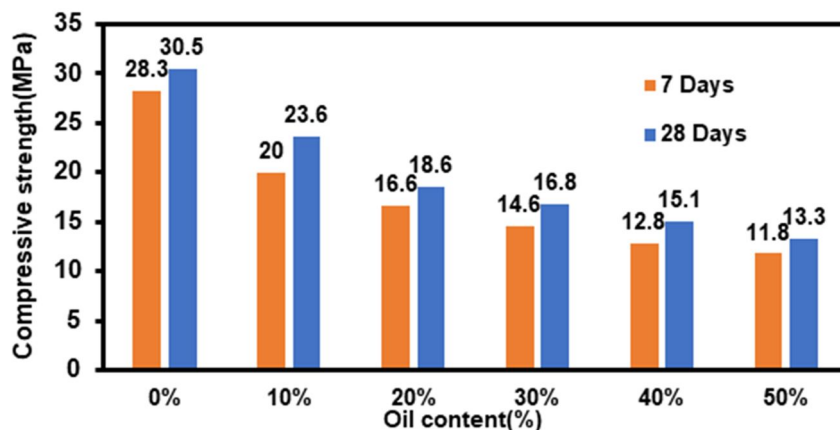


Fig. 6. Compressive strength of GPOIL

References

- [1] Claire et al. WM2013; [2] Cantarel et al. J Nucl Mater. 16-19 (2015); [3] JL Provis, JSJ Van Deventer, Book, CRC Press (2009); [4] Cantarel et al. Ceramics International, 44:10558-10568 (2018); [5] Brayden et al. J. Am. Ceram. Soc., 98: 2052-2059 (2015); [6] X. Niu, Y. Elakneswaran, et al., J. Hazard. Mater. 429 (2022) 128373.; [7] H. Choi, R. Kitagaki, T. Noguchi, J. Adv. Concr. Technol. 12 (2014) 34-45.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Xiaobo Niu, Yogarajah Elakneswaran, Naoki Hiroyoshi	4. 巻 181
2. 論文標題 Surface chemistry and radionuclide anion immobilisation potential of phosphoric acid-activated metakaolin-based geopolymers	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Cement and Concrete Research	6. 最初と最後の頁 107549
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Chuwei FANG, Yogarajah ELAKNESWARAN, Xiaobo NIU, Naoki HIROYOSHI
2. 発表標題 Interaction of organic liquid with metakaolin-based geopolymer
3. 学会等名 第77回セメント技術大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------