

# リン酸塩ガラスを用いたセシウム吸着粘土鉱物のガラス固化と分相リサイクル技術の確立

森 彩乃

指導教員 大倉利典、吉田直哉

工学院大学大学院 工学研究科 化学応用学専攻 機能性セラミックス化学研究室

粘土鉱物に吸着されたセシウムをガラス固化し、分相によりセシウムの抽出を行うことを目的として、リン酸塩ガラスを母ガラスとしたセシウム吸着粘土鉱物のガラス固化を行った。作製した固化ガラスに対し、種々の条件で熱処理を行い、X線回折(XRD)測定を行った。その結果から、熱処理の条件により生成する結晶相や、結晶化度が制御できる可能性が見出され、今後、セシウムを含有する相を調べていくことで、セシウムの抽出やリンのリサイクルにつながっていくと考えられる。

キーワード：セシウム、粘土鉱物、ガラス固化、リン酸塩ガラス

## 1. 緒言

2011年3月の東日本大震災により発生した東京電力福島原子力発電所の事故の影響で、我々が原子力発電を利用する上での様々な問題が露呈したが、廃炉や稼働停止が進む現在も、使用済み燃料の処理・保管技術や、事故により環境中に飛散した放射性物質の回収及び処理・保管技術が確立していない等の問題が多く残されている。事故後、放射性物質の放出により大気や土壤に放射性物質による汚染が広がったが、特に除染作業が困難なものとしてセシウムが挙げられる。土壤の主な成分である粘土鉱物は、陽イオンの吸着性能が高く、特にセシウムを選択的に吸着・固定する。いったん固定されたセシウムは分離することが難しく、廃棄土壤が大量に発生することが問題となっている。

現在、高レベル放射性廃棄物については、ガラス固化による処理法が採用されているが、粘土鉱物を構成するSiとAlはガラスの構成元素であり、同様の処理が廃棄土壤の減容化や取り扱い易さの向上に有効ではないかと考えた。

現在、ガラス固化処理の母ガラスにはホウケイ酸ガラスが採用されているが、本研究室では、新たな母ガラスとしてリン酸塩ガラスの検討を行ってきた。その結果、ホウケイ酸ガラスでは放射性廃棄物の許容含有量が25mass%であるのに対し、

リン酸塩ガラスを母ガラスとした場合では、模擬放射性廃棄物の含有量が最大で45mass%であることが分かった。これは、リン酸塩ガラス、特にMgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスが組成により2つのタイプの構造をとることになり、密度が急激に減少するなどの組成-物性間に非線形性を示す(リン酸異常現象)に関係している。更にリン酸塩ガラスは、低融点であり、ホウケイ酸ガラスに比べより多くの元素を取り込めるなどの性質をもつ。

ガラスの構造は微視的に見れば不均質な場合があり、単一相のガラスが2つ以上のガラス相に分かれる現象(分相)が原因と考えられている。また、ガラスをガラス転移点以上の温度で保持することで、一部の相を結晶として得ることが可能である。ガラスの分相現象によってできる各相の化学的耐久性の違いから、熱水・酸溶出を用いてセシウムと粘土鉱物との分離が可能であると考えた。リン酸塩ガラスの分相現象に関する研究例は少ないが、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は分相促進効果を持つと言われているため、明瞭な分相が期待される。

そこで本研究では、環境中に飛散したセシウムの回収・処理を目指し、リン酸塩ガラスを用いてセシウム吸着粘土鉱物をガラス固化することに加え、分相によるセシウムの抽出およびリンのリサイクルの可能性を検討することを目的とした。

本実験では、ガラス組成を固定し、セシウムを

抽出、リンを回収できるような、熱処理条件を検討した。

## 2. 実験

母ガラスは MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系ガラスとし、組成は MgO : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 50 : 50 (mol%) となるように、MgO と H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を採取した。MgO にイオン交換水を加えスラリー状にした後、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を加え 300°C で加熱し脱水・縮合を行った。その後 300°C で 18 h の仮焼、1250°C で 1 h 熔融を行い、流し出し・急冷、母ガラスを得た。粘土鉱物は、カオリナイトを用いた。50 mmol/L の CsNO<sub>3</sub> 水溶液 100 mL に対し、カオリナイト 5g を混合し 24 h 振とうを行った。その後、濾過を行い得られた濾物を 90°C で 24 h 乾燥し、セシウム吸着カオリナイトとした。母ガラスに対しセシウム吸着カオリナイトが 10mass% となるように粉碎・混合したのち、1450°C で 2 h 熔融を行い、流し出し急冷、ガラス固化体を得た。得られたガラス固化体に対し、熱重量示差熱分析 (TG-DTA) をを行い、結晶化点 (T<sub>c</sub>) 前後で熱処理を行った。また、熱処理前後で X 線回折 (XRD) 測定を行った。

## 3. 結果および考察

得られた固化体の熱重量示差熱分析 (TG-DTA) の結果を Fig. 1 に示す。ガラス転移点 (T<sub>g</sub>)、結晶化点 (T<sub>c</sub>)、結晶融解温度 (T<sub>m</sub>) を、それぞれ図中に示す。この結果を受けて、熱処理温度は 730°C、770°C とし、保持時間は 10 h、20 h とした。Fig. 2 に熱処理温度ごとの XRD パターンを示す。熱処理前のサンプルでは特定の回折ピークは見られず、アモルファスハローを示したため、セシウムとカオリナイトはガラス固化されたと考えられる。熱処理の温度をあげていくに従い、Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> のピーク強度が増加した。Fig. 3 に熱処理温度 730°C、保持時間ごとの XRD パターン、Fig. 4 に熱処理温度 770°C、保持時間ごとの XRD パターンを示す。熱処理時間を延ばしていくに従い、どちらの温度条件でも SiO<sub>2</sub> のピークのみ強度が増した。このことから、熱処理条件を変えることで、生成する結晶相や結晶性を制御できる可能性があることが分かった。

## 4. 今後の予定

今回作製した固化体で、セシウムがどのような相に含まれているかを調べていく。その後、熱水・酸による溶出で、セシウムがどのような溶出挙動を示すかを調べ、分相によるセシウムの抽出やリンのリサイクルを目指す。

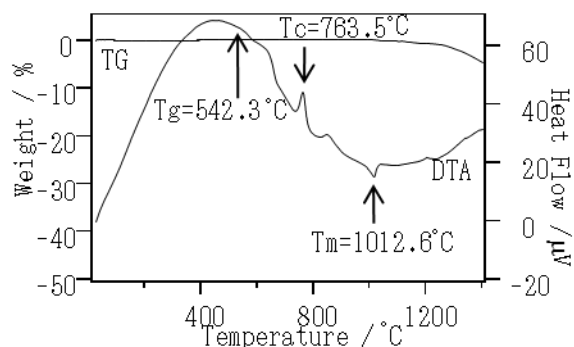


Fig. 1 作製したガラス固化体の TG-DTA

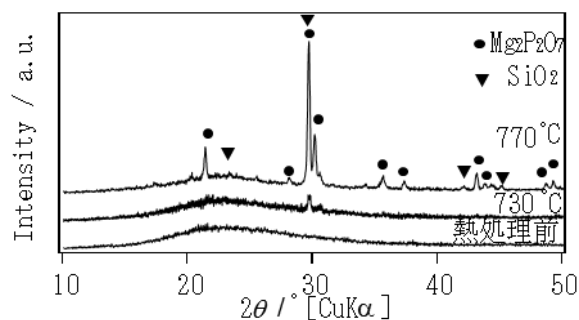


Fig. 2 熱処理温度ごとの XRD パターン

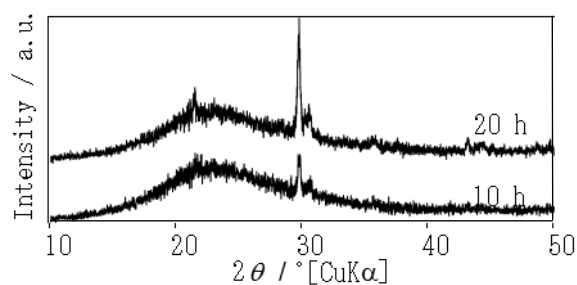


Fig. 3 730°C、保持時間ごとの XRD パターン

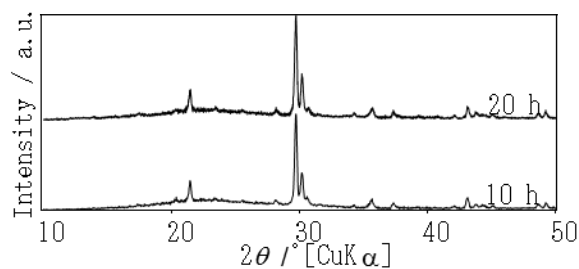


Fig. 4 770°C、熱処理時間ごとの XRD パターン