

# アルカリ水熱処理法によるモルデナイトからの のポルサイトの合成とセシウムイオンの安定 性

MORIYAMA, Risa / 森山, 里咲

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

63

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2022-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00025308>

# アルカリ水熱処理法によるモルデナイトからの ポルサイトの合成とセシウムイオンの安定性

SYNTHESIS OF POLLUCITE FROM MORDENITE BY ALKALINE HYDROTHERMAL TREATMENT  
AND THE STABILITY OF CESIUM ION

森山里咲

Risa MORIYAMA

指導教員 渡邊雄二郎

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Pollucites were synthesized from mordenite by alkaline hydrothermal treatment using an aqueous solution of CsOH and NaOH. The effect of the molar ratio of Na<sup>+</sup> to Cs<sup>+</sup> (Cs/(Na+Cs)) in the aqueous alkaline solution, on the pollucite synthesis, and the elution behavior and thermal stability of Cs<sup>+</sup> in the obtained pollucites were evaluated. The amount of Cs<sup>+</sup> elution was decreased when the molar ratio was less than 0.2, and the thermal stability was higher when the molar ratio was greater than 0.1. The amount of Cs<sup>+</sup> elution was further decreased when the calcined compacts were used.

**Key Words** : Cesium, Pollucite, Alkaline hydrothermal treatment, Stability

## 1. 諸言

福島第一原子力発電所の事故に伴う土壌汚染の原因の一つとなった放射性セシウムの安定な貯蔵法として、セシウムイオン(Cs<sup>+</sup>)を含むゼオライトであるポルサイト(POL: CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)による固定化が期待されている。我々は土壌中から脱離した放射性セシウムを、高いCs<sup>+</sup>選択性を有するモルデナイト(MOR)で回収し、アルカリ水熱処理によりPOLへ転換する固定化技術を提案している<sup>1)</sup>。これまでに、Na<sup>+</sup>やCs<sup>+</sup>を用いてMORをアルカリ水熱処理することで、POLに転換できることが確認されている。POLはCs<sup>+</sup>直径より小さい細孔径を有するため、POL構造中にCs<sup>+</sup>を安定保持できる。構造中にはNa-siteとW-siteが存在し、Na<sup>+</sup>はNa-site、Cs<sup>+</sup>は水と同じW-siteに入り、Cs<sup>+</sup>量が増加すると水和水が減少する<sup>2)</sup>。そのためW-siteを占めるCs<sup>+</sup>量がPOL構造の安定性に影響を及ぼすと考えられる。そこで本研究では、水熱処理時のアルカリ水溶液中のCsOHとNaOHのモル比に着目し、これらを制御してMORからPOLを合成した。また、得られたPOL中のCs<sup>+</sup>の溶出挙動と熱安定性を評価した。さらに、POL焼成体を作製し、Cs<sup>+</sup>溶出量を比較検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 MORからPOLへの転換

富士フィルム和光純薬(株)製Na<sup>+</sup>型合成MOR2.0gとモル比(Cs/(Na+Cs))を0~1.0に調製した1.0mol/Lのアルカ

リ水溶液(NaOH, CsOH)30mLを容量50mLの耐圧容器に封入し、200℃で24時間反応させた。その後、孔径0.45μmのメンブレンフィルターで固液分離した。生成物の同定は粉末X線回折装置(XRD)、形態観察、化学組成分析は走査型電子顕微鏡(SEM)と付属のエネルギー分散型X線分析装置(EDX)を用いて行い、熱重量示差熱分析装置(TG-DTA)を用いて1200℃まで10℃/minで昇温し、熱安定性を評価した。また、生成物を1100℃で焼成し、XRDを用いて評価した。

### 2.2 焼成体の作製

2.1で得られたモル比0.05、0.1の生成物5gに5%PVA溶液1mLを添加し混合した後、24時間60℃で乾燥させた。乾燥後の粉末2gをΦ20mmに成形し、50MPaでプレス成形した。その後、成形体を1100℃まで10℃/min、1200℃まで20℃/minで昇温し1200℃に3時間保持することで焼成を行った。焼成体はXRDで同定を行った。

### 2.3 Cs<sup>+</sup>溶出試験

各生成物0.1gと0.6mol/LNaCl水溶液10mLを、回転攪拌機を用いて24時間、50rpmで接触させた。また、2.2で作製した焼成体は、0.6mol/LNaCl水溶液200mLを、攪拌機を用いて24時間、100rpmで接触させた。液相中のCs<sup>+</sup>濃度はICP質量分析装置(ICP-MS)により定量した。

## 3. 実験結果および考察

Fig.1にモル比0、0.1で合成した生成物のSEM像を示

す。いずれのモル比でも POL 特有の 24 面体結晶が観察された。また、EDX 分析結果より、Cs のピークを確認でき、モル比が高くなるにつれて試料中の Cs 含有量は多くなり、モル比 0.2 以上では Cs 含有量が横ばいになった。

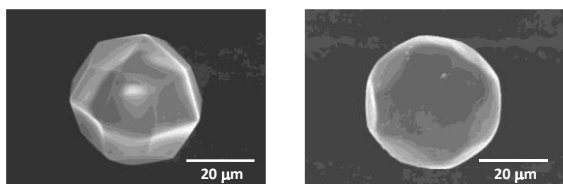


Fig. 1 SEM images of the products synthesized at Cs/(Na+Cs) molar ratios of 0 and 0.1. (I) molar ratio 0, (II) molar ratio 0.1.

Fig. 2 にアルカリ水熱処理後の各生成物の XRD パターンを示す。全ての生成物で POL の回折線のみが確認できた。また、モル比 0.02 以下までは Na<sup>+</sup>型、0.05 以上では Cs<sup>+</sup>型に特徴的な回折パターンを示していた。

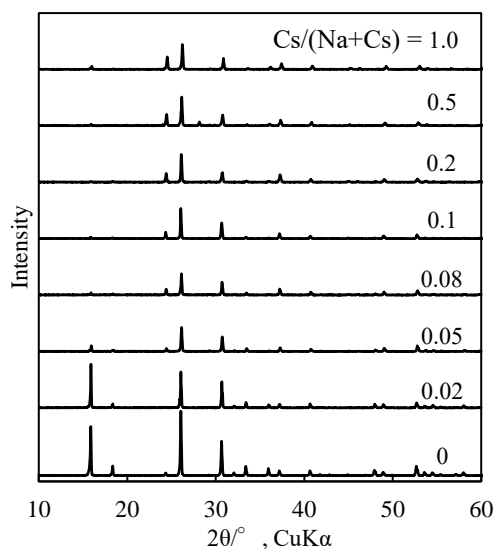


Fig. 2 XRD patterns of the products obtained by alkaline hydrothermal treatment.

Fig 3 に生成物の TG 曲線を示す。モル比 0.02 以下では 300°C 付近で大幅な重量減少があり、モル比 0.5 以上では 1050~1100°C で減少が見られた。300°C 付近の重量減少は DTA 測定結果より吸熱反応であったことから、水の脱離に起因するものと言える。また、1050~1100°C に発熱ピークが確認でき、これは過剰分の Cs 放出による重量減少であると考えられる。

1100°C で焼成後の XRD パターンからモル比 0.05 以上では焼成前と変わらず POL の回折線が見られた。一方で、モル比 0.02 以下は非晶質化した。これは、モル比 0.05 以上では POL 細孔内における W-site の多くを Cs<sup>+</sup> が占有したため、高い熱安定性を示したと考えられる。

焼成体の XRD パターンでは POL の回折線が見られ、構造を保持していることが確認できた。モル比 0.05、0.1 の焼成体の収縮率はそれぞれ 17.9%、3.47% であり、モル比 0.05 の焼成体は一部が非晶質化したため、モル比 0.1 と比

較して収縮率が高くなったと考えられる。

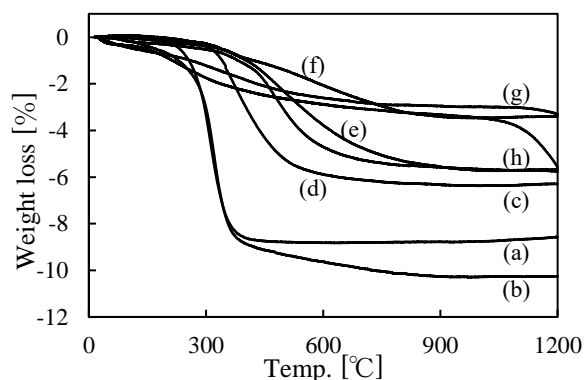


Fig. 3 TG curves of products obtained by alkaline hydrothermal treatment. molar ratio (a) 0, (b) 0.02, (c) 0.05, (d) 0.08, (e) 0.1, (f) 0.2, (g) 0.5, (h) 1.0.

Table 1 に各モル比で合成された POL の Cs<sup>+</sup> 溶出量を示す。モル比 0.5 以上で合成された POL の Cs<sup>+</sup> 溶出量は高い値を示した。これは、表面吸着や Na-site に入る等、不安定な状態の Cs<sup>+</sup> が多く溶出したことによると推定される。これより、モル比 0.2 以下で溶液安定性が高いと考えられる。また、モル比 0.05、0.1 の POL を用いた焼成体の Cs<sup>+</sup> 溶出量はそれぞれ 0.012 mg/g、0.024 mg/g となった。焼成前の粉末の Cs<sup>+</sup> 溶出量は 0.032 mg/g、0.077 mg/g であるため、焼成体として固化することで Cs<sup>+</sup> 溶出量はどちらも 40% 以下に減少した。

Table 1 Cs<sup>+</sup> elution from pollucites synthesized at each molar ratio.

Cs/(Na+Cs)	After dissolution test Cs <sup>+</sup> elution [mg/L]
1.0	103
0.5	231
0.2	1.85
0.1	0.773
0.08	0.755
0.05	0.316
0.02	0.113

#### 4. 結言

本研究より、水熱処理時の Cs<sup>+</sup> 量が、POL の特性に影響を与えることを明らかにした。モル比 0.1 のとき最も安定性が高く、Cs<sup>+</sup> の長期固定化材料として期待できる。また、放射性セシウムの安定保持と減容化のため、POL を焼成固化することが有効であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 渡邊雄二郎ら, 第 8 回環境放射能除染 研究発表会 (2019)
- 2) G. Gatta et al. Am. Mineral. 94, 1137-1143 (2009).