

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	福島原発事故で発生した土壌廃棄物の減容・除染のための水熱処理による粘土からのセシウム脱離促進
Title(English)	Enhancement of Cesium Removal from Clay Minerals by Hydrothermal Treatment for Volume Reduction and Decontamination of Nuclear Post-accident Soils in Fukushima
著者(和文)	YinXiangbiao
Author(English)	Xiangbiao Yin
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10651号, 授与年月日:2017年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹下 健二,加藤 之貴,大貫 敏彦,塚原 剛彦,鷹尾 康一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10651号, Conferred date:2017/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

### THESIS SUMMARY

専攻： Department of	原子核工学	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	YIN XIANGBIAO		指導教員（主）： Academic Supervisor (main)	竹下健二	
			指導教員（副）： Academic Supervisor (sub)	加藤之貴	

#### 要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx. 2000 Japanese Characters)

本論文は「Enhancement of Cesium Removal from Clay Minerals by Hydrothermal Treatment for Volume Reduction and Decontamination of Nuclear Post-accident Soils in Fukushima」と題し、6章より構成されている。

第1章「General Introduction」ではこれまでの福島第一原発事故に関する環境汚染の実態と除染活動を概観し、除染によって集められた大量のセシウム（Cs）汚染土壌の保管状況とこれまでに報告されているCs脱離技術について述べた。また土壌中のCs<sup>+</sup>の吸着・移行挙動に関する従来研究を体系的に紹介し、Cs<sup>+</sup>が土壌に含まれる2:1型の粘土鉱物のフレイドエッジサイト（FES）から侵入して層間のキャビティ構造に強く吸着することで粘土鉱物からのCsの脱離が困難になり、その結果、土壌の浄化を困難になっていることを示した。こうした従来研究の結果を踏まえて、粘土鉱物から効率的かつ高速なCs脱離技術を開発することを本論文の目的とした。

第2章「Adsorption Properties of Cs on Clay Minerals」では、パーミキュライト化した黒雲母（vermiculitized biotite: VB）のCs吸着特性を検討した。XRD、SEM、EDXのVBの微細構造解析によって、VBへのCs吸着は、黒雲母の層間を専有している非水和のK<sup>+</sup>では起こらず、VB層間を専有している水和Mg<sup>2+</sup>の交換によって進行し、最終的にはCs<sup>+</sup>でVB層間を飽和することができた。その結果、層間距離10.7Åの閉じた層間構造が形成された。こうした閉じた層間構造は、実汚染土壌の粘土鉱物のFESにCs<sup>+</sup>が吸着された場合に形成される層間構造とよく類似しており、実土壌からのCs脱離試験の模擬材料としてCs<sup>+</sup>で飽和されたVBが利用できるものと思われる。

第3章「Desorption of Cs from Vermiculitized Biotite by Ambient Treatment with Various Cations」では、室温（25°C）での各種カチオン溶液によるVBからのCs脱離を研究した。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>で飽和されたVBにCs<sup>+</sup>を吸着させるとNH<sub>4</sub>-VB、K-VBには余りCs<sup>+</sup>が吸着されず、VB層間の入口付近に存在するだけであったが、Mg-VBではMg<sup>2+</sup>がCs<sup>+</sup>と完全に交換され、Cs<sup>+</sup>の飽和吸着により閉じた層間構造を形成した。これらの試料を用いてCs脱離試験を実施したところ、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>のいずれの交換カチオンを用いてもNH<sub>4</sub>-VB、K-VBからCs<sup>+</sup>を容易に脱離できたが、閉じた層間構造をもつMg-VBからのCs脱離は困難であり、1~3mol/Lの高い交換カチオン濃度と1週間以上の長い交換時間で1価カチオン（K<sup>+</sup>）を使った場合にCs脱離が可能であった。室温条件では、K<sup>+</sup>がVBからのCs脱離に最適であるが、イオン交換速度が大変に遅く、実用的なCs脱離技術とは成り得ないことが分かった。

第4章「Desorption of Cs from Vermiculitized Biotite by Hydrothermal Treatment with Various Cations」では、水熱処理条件（250°C）におけるVB層間からのCs<sup>+</sup>の脱離挙動が検討された。Cs<sup>+</sup>で飽和吸着された閉じた層間からのCs脱離速度は1価カチオン（NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>）よりも多価カチオン（Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、La<sup>3+</sup>）を用いることによって大幅に向上し、0.01mol/Lの低Mg<sup>2+</sup>濃度の溶液で僅か30分間の水熱処理を5回繰り返すと閉じた層間からCs<sup>+</sup>を完全に回収することができた。Mg<sup>2+</sup>濃度を増加するとCs脱離速度は向上し、1mol/LのMg<sup>2+</sup>溶液を用いると1回の水熱操作で80%以上のCs<sup>+</sup>を閉じた層間から脱離することができ、交換イオンを2価（Mg<sup>2+</sup>）から3価（Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、La<sup>3+</sup>）に変えることでCs脱離速度を更に向上することができた。以上の結果から、水熱処理条件では、大きな水和半径と水和エネルギーを有する多価カチオンにより閉じた層間の拡張が起これ、層間のCs<sup>+</sup>が容易にイオン交換できるものと思われる。

第5章「Validation of Enhanced Desorption of Cs from Actual Contaminated Soil」では、実汚染土壌の分級細粒物（放射能濃度：15,600Bq/kg）からの放射性Csの脱離が検討された。0.5mol/LのMg<sup>2+</sup>水溶液を用いて60°Cで洗浄処理しても細粒物からCs<sup>+</sup>はほとんど脱離できなかったが、水熱処理条件（250°C）では30分の洗浄時間で80%のCs<sup>+</sup>を水相側に脱離でき、この洗浄操作を3回繰り返すことで細粒物からほぼ完全にCs<sup>+</sup>を脱離することができた。実汚染土壌では、Cs<sup>+</sup>が土壌中の粘土鉱物のFESから層間に侵入し、K<sup>+</sup>と共に安定した閉じた層間構造を形成しており、このことがCs脱離を困難にしているが、水熱処理条件では水和したMg<sup>2+</sup>によって閉じた層間が広げられ、そこに存在するCs<sup>+</sup>をK<sup>+</sup>と共にイオン交換することによりCs脱離が達成できることを明らかにした。

第6章「Conclusions and Recommendations」では本論文の結論と今後の研究課題についてまとめた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THE S I S S U M M A R Y

専攻 : Department of	原子核工学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 工学 )
学生氏名 : Student' s Name	YIN XIANGBIAO		指導教員 (主) : Academic Supervisor (main)	竹下健二	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor (sub)	加藤之貴	

### 要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx. 300 English Words )

After the Fukushima, Japan nuclear power plant accident triggered by an earthquake and tsunami in March 2011, large amounts of radioactive cesium (Cs)-contaminated topsoil were stripped and placed in temporary storage sites in Fukushima. In the thesis, a novel chemical treatment method was used to investigate the desorption of Cs from both typical clay mineral of vermiculitized biotite (VB) and Cs-contaminated soil from Fukushima, toward the goal of remediating contaminated hazardous soils and its volume reduction.

Firstly, abilities of various cations in desorbing Cs from different binding sites of VB clay mineral were examined to promote the selection of suitable elution solutions for Cs removal. Results showed that Cs which were fixed in collapsed interlayers were rather difficult to be exchanged and could only be limitedly extracted by  $K^+$  rather than  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  or  $NH_4^+$  even at relative high cationic concentration ( $1-3 \text{ mol L}^{-1}$ ) and long duration time (more than 1 week) at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Subsequently, desorption behaviors of Cs from VB were investigated at higher treating temperatures ( $100-250 \text{ }^\circ\text{C}$ ). The results showed that Cs desorption ratio was significantly improved with the increase of treating temperatures and cationic concentrations in the cases of extraction with multivalent ( $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  and  $Al^{3+}/Fe^{3+}/La^{3+}$ ) rather than monovalent cations ( $NH_4^+/Na^+/K^+$ ).

Finally, hydrothermal treatment (HTT) with multivalent cations was further applied to extract Cs from actual radioactive soil to check the practical remediation effect. As expected, nearly complete Cs removal was impressively achieved by HTT at  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , which clearly reinforced the applicability of currently reported HTT method in Cs decontamination for soil remediation.

Overall, extraction by HTT with multivalent cations is a promising method for effective and efficient Cs removal from Cs-contaminated soil by achieving short duration time, low environmental stress, and good efficiency, while dealing with the problem of waste volume reduction in Fukushima.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).