

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	有機酸を用いた水熱処理による福島のため池の底土からのセシウム除去プロセスの開発
Title(English)	Development of Cesium Removal Process from Bottom Sediment of Reservoirs in Fukushima by Hydrothermal Treatment using Organic Acids
著者(和文)	張 麗娟
Author(English)	Lijuan Zhang
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11500号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹下 健二,中崎 清彦,大貫 敏彦,江頭 竜一,鷹尾 康一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11500号, Conferred date:2020/3/26, 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

系・コース： 融合理工学 系
Department of Graduate studies in 地球環境共創 コース
学生氏名： ZHANG LIJUAN
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)： 竹下 健二
Academic Supervisor(main)
指導教員(副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

福島第一原子力発電所事故により福島県を主として南東北から関東各地の広範囲に放射性物質による汚染が生じることとなった。福島県などを中心に広範囲のため池等農業水利施設が放射性物質に汚染された。福島県の営農再開・農業復興を推進するためにため池に堆積している高い濃度の放射性物質の除染が必要である。Cs(主に ^{134}Cs , ^{137}Cs)が底土中に強く吸着・固定されて除去できず、一時保管されている状態にある。これは底土に含まれるバーミキュライトなどの 2:1 型層状粘土鉱物が、層間に Frayed Edge Sites(FES) と呼ばれる Cs イオン選択性の高いサイトを持つことによる。中間貯蔵施設の負担軽減などの面から、汚染底土の安全かつ効率的な減容技術の開発は必要である。既往の酸洗浄方法は硝酸等の溶媒を用いて土壤中の放射性セシウムを溶媒中に溶出させることで土壌からセシウムを分離する方法である。この方法は効率が高いといった利点がある。一方、危険性や環境負荷が高い強酸を使用する欠点がある。本研究では福島県内のため池からの底土の Cs 濃度を大幅に低減することを目標として、有機酸を用いた水熱処理による粘土鉱物と汚染底土からの Cs 除去するプロセスの考察を目的としている。さらに、有機酸を用いた粘土鉱物からの Cs 除去方法のメカニズムを検討した。

本論文は 5 章で構成されている。

1 章では、本研究の背景について述べた。

2 章では、福島県のため池の底土を調査し、水熱処理試験で用いる模擬汚染粘土鉱物の作製条件を定めた。福島のため池の底土は 10%の有機物が含まれている。XRF の結果により、主な元素は Si、Fe、Al、K、Ca である。XRD の結果において、底土にバーミキュライト、黒雲母、普通角閃石、カオリンナイトが含まれている。福島のため池の底土に含まれる代表 4 種の粘土鉱物の Cs 吸着等温線を比較した結果、実験操作の簡便性および Cs 除去効果のわかりやすさの観点から、FES をもつ 2:1 型構造粘土鉱物であるバーミキュライトを模擬汚染粘土鉱物として使用することにした。また、模擬汚染バーミキュライトの製作条件を決めた。

3 章では、模擬汚染バーミキュライトを対象として、有機酸を用いて水熱処理を行うことで、Cs 除去効果を調査した。低濃度の Cs を吸着した場合、最も Cs 除去効果が高かったのはクエン酸であった。水熱処理によって、短時間でより低濃度の有機酸を用いた Cs 除去が可能となる。これは環境負荷の低下および効率性向上につながる。また、処理温度、処理時間に影響を与えることが明らかになった。また、クエン酸を用いた水熱処理の繰り返しにより、バーミキュライトに吸着した Cs をほぼ 100%除去することができた。中濃度の Cs を吸着した場合、各有機酸の模擬汚染バーミキュライトの両端の Cs 除去効果を調査した。表面と FES ところに吸着する Cs より、層間の Cs の除去することが困難である。一価カルボン酸より多価カルボン酸の Cs 脱離率が高いことがある。水熱後の有機酸を

調査し、有機酸の水熱条件下での分解耐性によって脱離率は異なることに明らかにした。クエン酸を用いた水熱処理の5回繰り返しにより、バーミキュライトに吸着したCsを80%以上に除去することができた。また、層構造が崩れと層間水和Mgとイオン交換の原因でバーミキュライトのエッジに保持されていたCsが溶出したためである。高濃度のCsを吸着したバーミキュライトはCsの除去が最も困難である。有機酸の水熱条件下での分解耐性によって脱離率は異なり、最もCs除去効果が高かったのはクエン酸。クエン酸とリンゴ酸の場合は脱離率が有機酸の濃度に依存した。0.5Mクエン酸を用いた水熱処理の繰り返しにより、3回後バーミキュライトに吸着したCsを90%に除去することができた。また、水熱処理後粘土鉱物の元素の溶出量を調査し、酸の種類によるバーミキュライトの溶解方式が異なる。有機酸でバーミキュライトからCsを除去するメカニズムは有機酸を用いて水熱処理によるバーミキュライトからCsの除去の原因は溶解とイオン交換である。

4章では、福島県ため池の底土を用いて模擬汚染底土を製作し、水熱実験を行い、今後の実用化に向けて検討する。蒸留水を用いた、水熱条件下で、有機物が分解するので、40%のCsが溶出した。しかし、蒸留水だけで、粘土鉱物に吸着したCsは除去することが困難である。有機酸を添加して高脱離率が得られた。0.5Mクエン酸を用いて一回水熱処理により、80%のCsが除去できた。3回繰り返しにより、バーミキュライトに吸着したCsを95%以上に除去することができた。

最後に5章にて本研究で得られた成果を総括した。

汚染土壌のCs吸着の状況を研究して続けている。土壌成分は複雑ことが分かる。有機酸と水熱処理が放射性土壌への適用が期待されている。今後①有機酸を用いて、水熱処理で実際汚染底土からCsの除去を検討し、②最も高効率を得られる水熱処理条件を決定することが不可欠である。

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

THESIS SUMMARY

系・コース： 融合理工学 系
Department of Graduate major in 地球環境共創 コース
学生氏名： ZHANG LIJUAN
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)： 竹下 健二
Academic Supervisor(main)
指導教員(副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨(英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx. 300 English Words)

Following Fukushima daiichi nuclear power plant accident, radioactive cesium was widely dispersed into the environment and polluted reservoirs. In order to reduce the environmental radioactivity level, the contaminated bottom sediments from reservoir was needed to be removed. Consequently, a large amount of contaminated bottom sediment is temporarily stored in intermediate repository area. The Cs in the bottom sediment exists mainly in the 2:1 type layered clay mineral such as vermiculite. Cs removal from vermiculite is one of the keys to reduce the volume of the contaminated sediment in storage area. The object of our research is to development of high-speed Cs removal process from clay minerals by hydrothermal treatment (HTT) with organic acids. Then, to clarify the mechanism of the proposed decontamination process. Finally, establish the decontamination process of bottom sediment of reservoir. Firstly, we prepared a clay mineral, vermiculite, adsorbing Cs as a simulated contaminant and washed the vermiculite by water dissolving organic acid under HTT condition (180 to 250°C). Then, simulated contamination bottom sediment was washed by organic acid under HTT condition. As a result, the removal of Cs from vermiculite under the HTT condition was improved obviously compared with that at room temperature. The HTT with citric acid at higher temperature enhances the Cs desorption. By 3-time-washing with 0.5M citric acid, the total desorption of Cs from vermiculite was reached 90%. Dissolved vermiculite by using organic acid and then cations (e.g. Mg²⁺) exchange with Cs lead the desorption process. And Cs desorption from the actual bottom sediment in reservoirs was performed. The Cs desorption was significantly enhanced by HTT with citric acid at 250°C dues to the structural destruction of the sediment. On the research results, extraction by HTT with organic acid is suggested to be a promising method for Cs removal from Cs-contaminated bottom sediment by achieving short time, and good efficiency.

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).