

論文内容要旨 (和文)

平成27 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 物質化学工学分野

氏 名 三浦 拓也



論文題目

ケイ酸塩鉱物に対するセシウムイオンの吸脱着および固溶化に関する研究

本論文は以下の6章から構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第1章 序論

ケイ酸塩鉱物の代表であるゼオライトは吸着剤や触媒として環境修復に用いられている。層状ケイ酸塩鉱物である雲母やバーミキュライトに関しても、イオン交換によって層間に陽イオンを吸着することが知られている。また、陽イオンは鉱物の吸着サイトに一旦吸着されると脱離しにくい性質を有し、鉱物に対するセシウムイオンの吸着挙動は明確化されていない。本研究では層間膨潤性が異なる層状ケイ酸塩鉱物と産業技術総合研究所より入手した構成成分が既知の標準岩石試料を用いてセシウムの吸脱着メカニズムを解明することを目的とした。また、セシウム脱離抑制法（熱による固溶化、セメント固化）やインターカレーション技術を駆使した新規セシウム脱離促進法の開発も検討した。

第2章 セシウム吸着特性

セシウムは結晶性の低い火山岩へ吸着され、結晶性の高い深成岩にはほとんど吸着されなかった。標準岩石試料に対するセシウムの吸着挙動には化合水および交換性陽イオンの含有量が影響していた。ゼオライトや層状ケイ酸塩鉱物に吸着されるセシウムイオン量は多く、イオン交換容量の高さ、層間膨潤性が起因した。鉱物に対するセシウム吸着時の交換性陽イオン種は鉱物の種類によって異なり、交換性陽イオン量の含有量が多い鉱物ほど吸着されるセシウム量も多かった。雲母以外の鉱物は海水系においてセシウム吸着量が減少しナトリウムによる妨害が考えられた。雲母や中国産バーミキュライトは海水によってセシウム吸着挙動に大きな影響を受けず、海水用セシウム吸着剤への応用が期待できる。また、海岸付近の汚染土壌に対するセシウム吸着挙動を本実験より把握できた。土壌有機物含有量が多いJSOは、腐食物質のpH依存性により塩基性にてセシウム吸着量が増加した。

第3章 セシウム脱離特性

水に対するセシウムの脱離率は、セシウム吸着量の多い鉱物ほど低く、鉱物にセシウムが一旦吸着されると脱離しにくい挙動が確認できた。アンモニア系脱離剤による脱離実験では鉱物の組成成分がセシウム脱離率に起因した。特に、腐食物質と放射性核種との相互作用が大きく脱離挙動に関与した。ベントナイトにおけるセシウム脱離率は硫酸を用いた場合に最大となり約30%程度であった。解離したプロトン数、鉱物表面の正電荷、骨格構造成分の溶解がセシウムを脱離しやすくする一因と考えられた。有機酸によるセシウム脱離は、ベントナイト層間に有機酸が入り込み錯体形成や複塩生成により層間距離を広げ、セシウムを脱離させたと考察した。全ての脱離剤においてアンモニウムイオン添

加時にセシウム脱離率が上昇した。純水よりも Rb^+ や NH_4^+ を脱離溶液として用いた場合、全鉱物のセシウム脱離率は上昇した。層間膨潤性を有する鉱物はセシウムを脱離しやすい傾向にあった。

第4章 セシウム脱離抑制法

全鉱物において焼成温度の上昇と共にセシウム吸着量および脱離率は減少した。セシウム吸着量は焼成温度 1000 °Cにおいて、標準岩石試料では飽和吸着量の約 20 %、層状ケイ酸塩鉱物では約 40 % 以下まで抑制された。さらに、セシウム脱離率は焼成温度 1000°Cにおいて著しい減少が見られた。SEM, TG-DTA, XRD の解析により、鉱物は熱によって鉱物表面の熔融、酸化分解による骨格構造の変化、吸着サイト数の減少、非結晶化、結晶水の脱水、結晶構造内へのセシウムの捕捉などが起きていることが確認された。鉱物の熱処理はセシウムの吸着および脱離に対して抑制効果があった。セメント固化前のセメント粉末単体に対してセシウムは全く吸着されず、セメント水和物に対してはセシウムが吸着された。鉱物をセメント固化した場合、未処理時よりもセシウム脱離率は低下した。セメント水和物による鉱物粒子表面の被覆、セメント水和物のセシウム吸着能力が起因した。鉱物の熱処理およびセメント固化はセシウム脱離抑制法における有用な処理法であった。

第5章 セシウム脱離促進法

四級アンモニウム塩は鉱物層間内へインターカレートし、層間距離を広げ、セシウムの脱離を促進した。水層間膨潤性鉱物は、四級アンモニウム塩が容易に層間内へインターカレートするため、非膨潤性鉱物よりもセシウム脱離率が高くなった。鉱物層間内のセシウムは脱水に伴って層間外へ追い出される四級アンモニウム塩と共に脱離すると考えられた。鉱物層間内への四級アンモニウム塩の残存、セシウム脱離率の高さを踏まえ、雲母：3本-C8、ベントナイト：2本-C12 or ゼフィラミン、パーミキュライト：2本-C12 が脱離剤として適していた。以上の四級アンモニウム塩により、セシウム脱離実験前後において土壌の構造を変質させることなく、層間内に挟み込まれているセシウムを取り出すことが可能である。四級アンモニウム塩の濃度が高くなるにつれてセシウム脱離率は上昇した。1本-C14 では NH_4^+ を添加した場合セシウム脱離率は上昇したが、3本-C8 では逆に 10 mmol/L にかけて NH_4^+ の効果が低くなった。天然ゼオライトのセシウム脱離に対する四級アンモニウム塩の効果は低く、 NH_4^+ によるイオン交換がセシウムの脱離を支配していた。四級アンモニウム塩は層状鉱物のみに対してセシウム脱離効果を発揮すると考えられた。

第6章 総括

本研究における総括であり、ケイ酸塩鉱物に対するセシウムイオンの吸脱着に影響する因子および固溶化や新規脱離剤の有用性などについてまとめた。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成30年 2月 7日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 遠藤 昌敏

副査 伊藤 和明

副査 落合 文吾

副査 川井 貴裕

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料工学専攻・物質化学工学分野 氏名 三浦拓也		
論文題目	ケイ酸塩鉱物に対するセシウムイオンの吸脱着および固溶化に関する研究		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成30年2月1日～ 平成30年2月7日
論文公聴会	平成30年2月7日	場 所	工学部3-2307教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成30年2月7日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本論文は6章から構成されている。第1章ではケイ酸塩鉱物の代表であるゼオライトおよび層状ケイ酸塩鉱物である雲母やバーミキュライトにのイオン交換について紹介し、層間膨潤性が異なる層状ケイ酸塩鉱物と構成成分が既知の標準岩石試料を用いてセシウムの吸脱着メカニズムを解明すること。さらに、セシウム脱離抑制法(熱による固溶化、セメント固化)やインターカレーション技術を駆使した新規セシウム脱離促進法の開発等の研究目的を述べた。第2章ではセシウムの鉱物に対する吸着特性について述べ、標準岩石試料に対するセシウムの吸着挙動には鉱物の結晶性、化合水および交換性陽イオンの含有量が影響していることを明らかにした。ゼオライトや層状ケイ酸塩鉱物に吸着されるセシウムイオン量は多く、イオン交換容量の高さ、層間膨潤性が起因していた。雲母や中国産バーミキュライトは海水によってセシウム吸着挙動に大きな影響を受けず、海水用セシウム吸着剤への応用が期待できた。第3章ではセシウム脱離特性について検討し、アンモニア系脱離剤による脱離実験では鉱物の組成成分がセシウム脱離率に起因した。有機酸によるセシウム脱離は、ペントナイト層間に有機酸が入り込み錯体形成や複塩生成により層間距離を広げ、セシウムを脱離させたと考察した。第4章ではセシウム脱離抑制法について述べた。全鉱物において焼成温度の上昇と共にセシウム吸着量および脱離率は減少し、セシウム脱離率は焼成温度1000℃において著しい減少が見られた。SEM, TG-DTA, XRDの解析により、鉱物は熱によって鉱物表面の熔融、酸化分解による骨格構造の変化、吸着サイト数の減少、非結晶化、結晶水の脱水、結晶構造内へのセシウムの捕捉などが起きていることが確認された。第5章ではセシウム脱離促進法について検討した。四級アンモニウム塩は鉱物層間内へインターカレートし、層間距離を広げ、セシウムの脱離を促進することを見出した。四級アンモニウム塩により、セシウム脱離実験前後において土壌の構造を変質させることなく、層間内に挟み込まれているセシウムを取り出すことが可能となった。第6章は総括であり、ケイ酸塩鉱物に対するセシウムイオンの吸脱着に影響する因子および固溶化や新規脱離剤の有用性などについてまとめた。

本論文は研究目的、手法の独自性、内容的にも十分であり合格と判定した。また、第4章分が学術論文に掲載され、第2章、3章の内容も国際会議で公表され、現在論文投稿準備中である。第5章分は現在投稿中であり、内容公開の審査基準を満たしている。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は学位論文の内容のプレゼンテーションを行い、のちに口頭試問により行った。学位論文の研究内容も優れており、発表者本人は学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断されたため、合格と判定した。