

一般セッション | V. 核燃料サイクルと材料：505-2 放射性廃棄物処分と環境

■ 2019年3月21日(木) 9:30 ~ 11:10 | 会場 C会場 共通教育棟2号館 1F 11番

[2C01-06] 核種移行・収着

座長: 湊 大輔(電中研)

9:30 ~ 9:45

[2C01] 放射性廃棄物の処分環境を考慮したCa-Al-Si系水和物へのユウロピウムの収着挙動に関する基礎的研究

*種市 やよい¹、千田 太詩¹、新堀 雄一¹ (1. 東北大学大学院工学研究科)

9:45 ~ 10:00

[2C02] 地下冠水環境におけるCa-Al-Si系水和物へのヨウ素の収着挙動の評価

*長洞 麟太郎¹、新堀 雄一¹、千田 太詩¹ (1. 東北大学工学研究科量子エネルギー工学専攻)

10:00 ~ 10:15

[2C03] 高硫酸イオン濃度条件におけるCSHゲルに対するCsの収着挙動評価

*田村 直之¹、千田 太詩¹、新堀 雄一¹、金 聖潤¹ (1. 東北大学大学院量子エネルギー工学専攻)

10:15 ~ 10:30

[2C04] 炭酸存在下におけるウラン-新第三紀堆積岩の収着挙動

*春木 和人¹、佐々木 隆之¹、桐島 陽²、笹本 広³、望月 陽人³、宮川 和也³ (1. 京都大学、2. 東北大学、3. 原子力機構)

10:30 ~ 10:45

[2C05] ヒドロキシカルボン酸共存下でのジルコニウム溶解度(2)

*小林 大志¹、王 鵬¹、佐々木 隆之¹ (1. 京都大学大学院工学研究科)

10:45 ~ 11:00

[2C06] Rapid Removal of Cesium from Vermiculite by Collapsing the Interlayers with Hydrothermal Column System

*Xiangbiao Yin¹、Yoshikazu Koma¹、Yusuke Inaba²、Kenji Takeshita² (1. Japan Atomic Energy Agency、2. Tokyo Institute of Technology)

11:00 ~ 11:10

座長持ち時間

放射性廃棄物の処分環境を考慮した Ca-Al-Si 系水和物への ユウロピウムの収着挙動に関する基礎的研究

Fundamental Study of Sorption Behavior of Europium to Ca-Al-Si Hydrates,
considering the Disposal Environment of Radioactive Wastes

*種市 やよい¹, 千田 太詩¹, 新堀 雄一¹

¹東北大学

処分環境を想定した乾燥過程を経ない Ca-Al-Si 系水和物を用いて、Al/Si モル比、養生温度および振とう期間をパラメータとしたユウロピウムの収着実験を行った。測定した蛍光発光スペクトルと蛍光の減衰挙動は Ca-Al-Si 系水和物へのユウロピウムの取り込みに及ぼす Al/Si モル比の影響を明らかに示した。

キーワード : Ca-Al-Si 系水和物, ユウロピウム, 放射性廃棄物

1. 緒言 カルシウム, アルミニウム, ケイ素から成る Ca-Al-Si 系水和物は, セメント系材料の主要な水和物であるとともに, 放射性廃棄物処分場周辺に二次鉱物として生成することが予想される。既報では, 3 価の陽イオンであるユウロピウム(Eu)が, 高 pH 条件において加水分解により沈殿するのみならず, Ca-Al-Si 系水和物と相互作用して取り込まれる可能性を示した[1]。本研究では, さらに相互作用時の温度, 養生期間, および Al/Si モル比をパラメータとして収着挙動を検討した。

2. 実験 収着実験では, Ca-Al-Si 系水和物の合成と同時に Eu を添加した。Ca-Al-Si 系水和物の Ca/Si モル比が 1.2 および Al/Si モル比が 0~0.5 になるように酸化カルシウム, ヒュームドシリカ, 硝酸アルミニウム九水和物を所定量分取し, 0.1 M NaOH 溶液および Eu 溶液を加えて収着実験を開始した。このときの液固比は 20 mL/g (液相 30 mL/固相 1.5 g), 試料中の Eu 濃度は 1 mM である。養生温度は 25°C および 50°C とし, 14 日間もしくは 28 日間振とう後, デカンテーションによって固液分離した。液相は 0.20 μm のメンブレンフィルターでろ過後, ICP-AES によって溶存成分を測定し, Eu がほとんど溶存しないことを確認した。固相は, 乾燥過程を経ないゲル状のまま蛍光分析に供した。

3. 結果・考察 図 1 は, 養生温度 50°C および 28 日間養生後の固相試料の蛍光発光スペクトルである。Ca-Al-Si 系水和物内部に Eu が取り込まれている場合に見られるシュタルク分裂(618 nm 付近のピーク分岐)[2]が, Al/Si モル比の増加に伴って消失している。図 2 は図 1 の 592 nm における蛍光の減衰挙動である。いずれの Ca-Al-Si 水和物も加水分解種 Eu(OH)₃ より蛍光寿命が長く, 図 1 でシュタルク分裂が確認できなかった Al/Si モル比の試料に対しても, Eu が取り込まれる可能性が示された。また, Al/Si 比が大きいくほど蛍光寿命が短くなることから, Al の増加, あるいは Ca の減少が水和物内の Eu の状態に影響を及ぼすことが示唆された。図 1 および図 2 に見られる Al/Si モル比依存性は養生期間 14 日や養生温度 25°C の条件では不明瞭であり, Eu を含有する Ca-Al-Si 系水和物が比較的高温かつ長期養生条件下において安定化したと考えられる。

参考文献

[1] 種市ら：日本原子力学会 2018 年春の年会講演要旨集, 1L12(2018).

[2] Y. Haas et al., *The Journal of Physical Chemistry*, **75**, 3668-3677 (1971)

謝辞：本研究の一部は, 科学研究費補助金 基盤研究(A)17H01371, および「文部科学省英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業一廃止措置のための格納容器・建屋等信頼性維持と廃棄物処理・処分に係る基盤研究及び中核人材育成プログラム」の成果である。

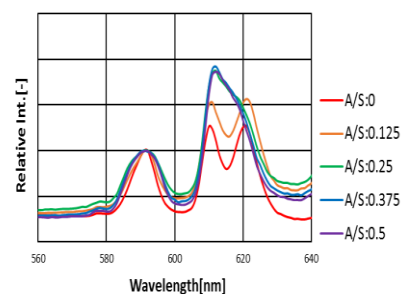


図1 蛍光スペクトル

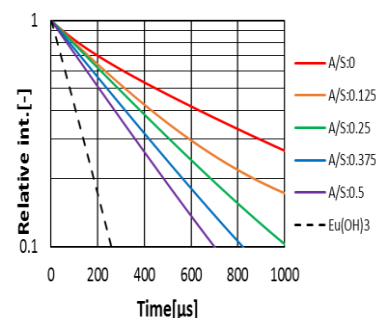


図2 蛍光の減衰挙動

*Yayoi Taneichi¹, Taiji Chida¹ and Yuichi Niibori¹

¹Tohoku Univ.

地下冠水環境における Ca-Al-Si 系水和物へのヨウ素の収着挙動の評価

Estimation of Sorption Behavior of Iodine to Ca-Al-Si Hydrate under the Saturated Condition with Groundwater

*長洞 麟太郎¹, 千田 太詩¹, 新堀 雄一¹

¹東北大学大学院工学研究科

処分場周辺に生成する Ca-Al-Si 系水和物に対するヨウ素の収着挙動を評価した。その結果、固相の水和反応に伴い取り込まれるヨウ化物イオンと比べて、ヨウ素酸イオンは Ca-Al-Si 系水和物へより多く収着しており、その収着量は Ca-Al-Si 系水和物中の Ca 量に依存することが示唆された。

キーワード : Ca-Al-Si 系水和物、ヨウ素酸イオン、ヨウ化物イオン、収着

1. 緒言 多量のセメント系材料によって構築される地層処分施設の周辺は、セメント成分の溶出により、高アルカリ、かつ高 Ca 濃度となることが予想される。そして、高アルカリ条件にて地下水中に溶出した Si や Al と Ca が反応し、Ca-Al-Si 系水和物が二次鉱物として生成する可能性がある。本研究では、TRU 廃棄物の線量評価上寄与が大きいヨウ素(I-129)と Ca-Al-Si 系水和物との相互作用に着目している。既報では、Ca-Al-Si 系水和物への収着挙動がヨウ化物イオン(I⁻)とヨウ素酸イオン(IO₃⁻)では異なることを示した[1]。本報告では、Ca-Al-Si 系水和物の Ca 含有量が連続的に変化する地下冠水環境を考慮し、I⁻および IO₃⁻の Ca-Al-Si 系水和物への収着挙動を実験的に調べた。

2. 実験 収着実験は、Ca-Al-Si 系水和物の合成と同時にヨウ素を添加する共沈条件とした。Ca-Al-Si 系水和物の合成では、粉末状の CaO、シリカフェーム、Al(NO₃)₃・9H₂O を Ca/Si 比が 0.4~1.6 および Al/Si 比 0~0.5、固相の総量 1.5 g となるように遠沈管に分取した後、液固比 20 となるようにし、NaCl 溶液を加えない試料と NaCl 濃度を 0.6 mol/L とする試料を用意した。同時に、遠沈管内の I⁻、あるいは IO₃⁻の物質量が 15 μmol となるように、NaI 水溶液あるいは NaIO₃溶液を添加した。IO₃⁻については、酸化雰囲気を保つように酸化剤として NaClO を併せて添加した。養生期間は 25℃で 1 日~30 日間とし、その後遠心分離、フィルター濾過により固液分離した。液相はイオンクロマトグラフにより I⁻および IO₃⁻濃度を測定した。固相についてはラマン分析を行った。

3. 結果と考察 図 1 は、Ca/Si 比 1.6、養生期間 30 日の場合の Ca-Al-Si 系水和物へのヨウ素の収着挙動である。I⁻は初期濃度が維持されているが、水和物生成に伴い液相量が 5~10 mL 減少することを考慮すれば、固相の水和反応に伴い水とともに I⁻が取り込まれていると考えられる。一方、IO₃⁻は初期濃度を大幅に下回り、I⁻よりも顕著に Ca-Al-Si 系水和物に取り込まれた。Onodera ら[2]は CSH と IO₃⁻の相互作用を評価した際に、固相中の Ca との相互作用を指摘している。図 2 は養生後の液相中の Ca 濃度であるが、Al/Si 比の増加に伴い、合成時に添加する Ca 量が少なくなることに加え、養生後には Ca 溶出が増加した。図 1 と図 2 より、IO₃⁻収着量は Ca-Al-Si 系水和物内の Ca 量に依存すると言え、Ca との相互作用の可能性が示唆される。なお、ラマン分析では、これらヨウ素の収着による Ca-Al-Si 系水和物の構造変化は確認されなかった。

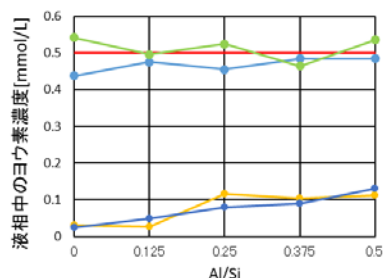


図1: Ca-Al-Si系水和物へのヨウ素の収着挙動

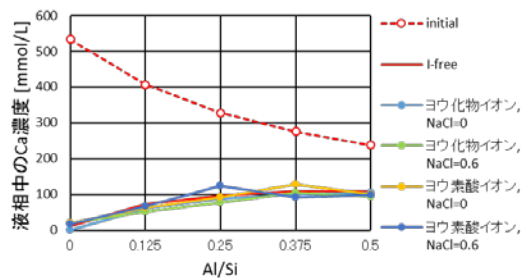


図2: 液相中のカルシウム濃度

参考文献 [1] 長洞ら：日本原子力学会 2018 年春の年会講演要旨集、1L11 (2018).

[2] Onodera et al. : Proceedings of WM2018, Paper No. 18176 (2018).

謝辞 : 本研究の一部は科学研究費補助金 基盤研究(A)17H01371、および「文部科学省英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—廃止措置のための格納容器・建屋等信頼性維持と廃棄物処理・処分に関する基盤研究及び中核人材育成プログラム」の成果である。ここに記して謝意を表す

*Rintaro Nagahora¹, Taiji Chida¹ and Yuichi Niibori¹

Department of Quantum Science and Energy Engineering Tohoku University

高硫酸イオン濃度条件における CSH ゲルに対する Cs の収着挙動評価

Sorption Behavior of Cesium on Calcium Silicate Hydrate under High Sulfate Ion Concentration Conditions

*田村 直之¹, 千田 太詩¹, 新堀 雄一¹, 金 聖潤¹

¹ 東北大学

高濃度の硫酸イオン共存した場合の Cs の CSH ゲルへの収着挙動を把握する試験を実施した。結果、先行研究で実施した炭酸塩に比較して CSH ゲルへの Cs の収着性に及ぼす硫酸塩の影響は限定的であることがわかった。

キーワード: CSH ゲル、硫酸イオン、セシウム、収着

1. 緒言

セメント系材料の使用に起因して放射性廃棄物処分場の周囲の天然バリアに、二次的な鉱物として生成される CSH ゲルへの収着挙動は、CSH ゲルが放射性核種（特にカチオン核種）を効果的に収着するため、放射性核種の移行評価で重要である。一方で、CSH ゲルの収着特性は Ca/Si 比に依存するが、Ca/Si 比は Ca の溶脱や地下水組成等の生成条件によって変化する。本研究では、地下水組成の振れ幅として比較的高濃度の硫酸イオン共存した場合に、Cs の CSH ゲルへの収着挙動に与える影響について試験を実施した。

2. 実験

2-1. 試験手順

酸化カルシウム粉末(和光純薬工業)とフュームドシリカ粉末(AEROSIL300, 日本アエロジル株式会社)を Ca/Si モル比が 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 になるように秤量してポリ遠沈管(NalgeneTM, 容量 50 mL)に入れた後、5 mM の CsCl 溶液を添加し水和養生した。液固比は 20 mL/g で固定した。硫酸塩(Na₂SO₄)は養生時に同時に添加したもの(Case1)と、所定時間養生後に添加した条件(Case2 では 1 週間, Case3 では 4 週間)とで比較した。硫酸塩の添加濃度は液相 30 mL に対して 100 mM, 300 mM, 500 mM 相当とした。密封した遠沈管を恒温振とう器内において 25°C に保ち、120 strokes/min で振とうして収着試験を実施した。固液分離は 3500 rpm で 10 分間遠心分離を行い 0.45 μm 孔径のメンブレンフィルターを用いて行った。濾液を ICP-AES や原子吸光分析法(AAS)により測定した。

2-2. 試験結果

養生時に硫酸塩を同時に添加した Case1 について収着平衡後の Cs 濃度を図に示す。硫酸塩無添加(0mM)では、初期 Ca/Si 比が低い程、Cs 濃度は初期濃度より大きく低下した。硫酸塩添加条件では、初期 Ca/Si 比が高い条件(1.6, 1.4)では、若干収着性が向上したが、変化は大きくなく硫酸塩添加濃度が上昇しても収着性が著しく向上することはなかった。先行研究 [1] のように NaHCO₃ 塩(炭酸塩)を添加した場合では炭酸塩添加濃度の上昇に比例して Cs の収着性は大きく向上したが、本研究の硫酸塩では Cs の収着性は向上しなかった。硫酸塩添加濃度に比例して pH は微増したことから、SO₄ イオンが Ca イオンと反応し CSH ゲルの溶脱が若干促進されたものの、溶脱促進影響は炭酸塩に比較して顕著でなかったと考えられる。また初期低 Ca/Si 比の CSH ゲルでは Cs の収着性はむしろ若干低下傾向にあった。これは Na イオンによる収着競合影響とも考えられたが Na 濃度の低下は小さかったため、今後の研究課題である。

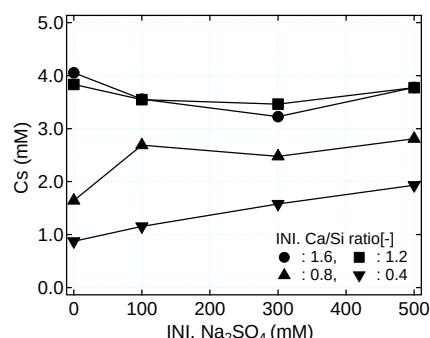


図 1 Case1 における収着平衡後の液相中の Cs 濃度と硫酸塩濃度との関係

3. 結言

同濃度の炭酸塩を添加した条件に比較して、硫酸塩の添加が Cs の CSH ゲルへの収着性に与える影響は小さかった。炭酸塩に比較して硫酸塩による CSH ゲルの溶脱は進展し難いことが示唆された。

参考文献

[1] N.TAMURA *et al.*: Sorption Behavior of Cesium on Calcium Silicate Hydrate under High Carbonate Ion Concentration Conditions, Energy Procedia, 131 (2017) 203–207.

* Naoyuki TAMURA¹, Taiji CHIDA¹, Yuichi NIIBORI¹, Seong-Yun KIM¹

¹TOHOKU Univ.

炭酸存在下におけるウラン-新第三紀堆積岩の収着挙動

Sorption behavior of uranium ion on Neogene sedimentary rocks in the presence of carbonate

*春木和人¹, 佐々木隆之¹, 桐島 陽², 笹本 広³, 望月陽人³, 宮川和也³

¹京大院・工, ²東北大多元研, ³原子力機構

幌延深地層研究センターで採取した新第三紀堆積岩である珪質泥岩へのウランのバッチ収着試験を行い、収着分配係数 K_d を評価した。 K_d 値の溶液条件 (pH, Eh, 全炭酸濃度等) 依存性をもとに、収着機構について考察した。

キーワード: ウラン, 新第三紀堆積岩, 収着, 炭酸塩濃度

1. 緒言

放射性廃棄物処分の核種移行評価において、地下水中の核種の母岩への収脱着反応による移行遅延の影響は重要である。一般に還元雰囲気下の深部地下水中で 4 価ウランとして存在するウランは、溶解度が低く母岩表面への収着能が高いことから、最重要核種として殆ど注目されてこなかった。しかし近年、高炭酸塩濃度下において、酸化還元平衡で共存する 6 価ウラニルイオン (UO_2^{2+}) がウラニル炭酸錯体を形成し、支配化学種となることが熱力学的考察により指摘されており、それらの収着挙動の理解に関心が高まっているが、実験的な考察は多く無い。本研究では、高い濃度の炭酸塩を含む還元的な地下水が存在する地層である、JAEA 幌延深地層研究センター (JAEA 幌延) の新第三紀堆積岩層に着目し、種々の液性条件における同堆積岩へのウランの収着挙動評価を目的とする。バッチ試験法によって新第三紀堆積岩に対するウランの収着分配係数 K_d を評価し、その収着機構について考察した。

2. 実験

JAEA 幌延の地下約 470 m で採取した岩石 (稚内層) および地下水を固相および液相試料としてバッチ収着試験を行った。なお調製は全てアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) 内で行った。岩石コアは乳鉢を用いて粉碎し、篩を用いて粒度 250 から 500 μm とした。地下水は孔径 0.45 μm のメンブランフィルターを用いてシリンジろ過を行い、その後一旦酸性にしてから NaOH トラップを用いたアルゴンガスバブリングを行うことで溶存炭酸を脱気した後、改めて初期炭酸塩濃度を NaHCO_3 で 0, 3, 10, 100 mM に調整した。弱酸性のウラン母溶液を加えて液相初期濃度を約 10^{-7} M とした後、25°C で 4 日間振とうした。振とう後の液相をフィルターろ過し、ろ液中のウラン濃度を ICP-MS で測定した。固液両相間に分配している溶質の濃度の比、収着分配係数 K_d は液相中の初期ウラン濃度 $[\text{U}]_{\text{ini}}$ および平衡時のウラン濃度 $[\text{U}]_{\text{aq}}$ 、液相体積 $V(\text{m}^3)$ 、固相質量 $W(\text{kg})$ を用いて次式で表される。

$$K_d (\text{m}^3/\text{kg}) = \frac{[\text{U}]_{\text{ini}} - [\text{U}]_{\text{aq}}}{[\text{U}]_{\text{aq}}} \cdot \frac{V}{W} \quad (1)$$

3. 結果と考察

得られた K_d 値および本実験条件 (全炭酸濃度 3 mM) における液相中ウラン化学種に関する熱力学計算の一例を Fig. 1 に示す。炭酸を含まない場合、pH と共に K_d 値が上昇する傾向が見られた。一方炭酸を含む場合、pH 上昇に伴い K_d に低下傾向が見られ、中性 pH において炭酸による K_d 値の低下が顕著であった。液相ウラン化学種の熱力学計算によれば、炭酸を含まない試料の pH 8 以上では 4 価が支配的である。炭酸を含まない試料 (pH 8 以下) および炭酸を含む試料では、振とう後の Eh が上昇したこともあり、支配化学種は 4 価ウラン錯体ではなく、6 価ウラニルイオンの $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ などのアニオン性錯イオンである。発表では、固相表面の化学状態および液相化学種等の情報をもとに、ウランの収着挙動について考察する。

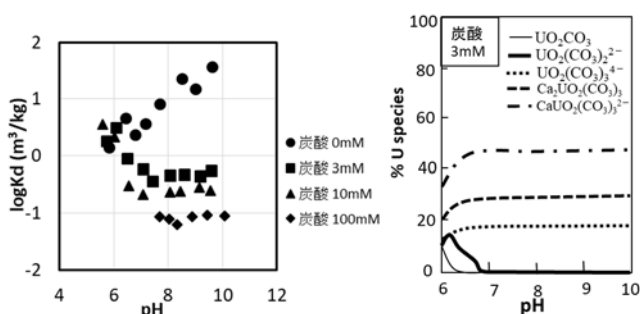


Fig. 1 U の収着分配係数および炭酸存在下 (3 mM) のウランの化学状態 (熱力学計算)

*Kazuto Haruki¹, Takayuki Sasaki¹, Akira Kirishima², Hiroshi Sasamoto³, Akihito Mochizuki³ and Kazuya Miyakawa³

¹Kyoto Univ., ²Tohoku Univ., ³Japan Atomic Energy Agency.

ヒドロキシカルボン酸共存下でのジルコニウム溶解度 (2)

Zirconium solubility in the presence of hydroxycarboxylic acids (2)

*小林大志¹, 王 鵬¹, 佐々木隆之¹

¹京都大学大学院 工学研究科

4価金属イオンとして振る舞う核種の溶解度に有機物が及ぼす影響に着目し、構造の異なるヒドロキシカルボン酸共存下でのジルコニウム溶解度を測定した。溶解度の pH およびヒドロキシカルボン酸濃度依存性から支配的溶存種の錯生成定数を求めるとともに、構造の違いが錯生成能に及ぼす影響について検討した。

キーワード：ジルコニウム、溶解度、ヒドロキシカルボン酸、錯生成

1. 緒言 放射性廃棄物に含まれる核種のうち、4価金属イオンとして振る舞う核種の移行挙動は、難溶性水酸化物沈殿の溶解度に支配されるが、TRU 廃棄物由来の有機物が共存する場合、錯生成反応によりその溶解度が上昇する可能性がある。特に、炭化水素鎖の末端にカルボキシル基 (-COOH)、鎖上に多数のヒドロキシ基 (-OH) を有するイソサッカリン酸 (ISA) は、4価ジルコニウム (Zr) と中性からアルカリ性 pH 領域において安定な可溶性錯体を形成し[1]、カルボキシル基だけでなくヒドロキシ基が錯生成に寄与していると考えられた[2]。そこで、本研究では Zr と ISA の錯生成反応機構についてより詳細に検討するため、構造の異なるヒドロキシカルボン酸共存下での Zr 溶解度を測定した。溶解度の解析から支配的な Zr-ヒドロキシカルボン酸錯体およびその錯生成定数を求め、構造の違いが錯生成能に及ぼす影響について検討した。

2. 実験 試料溶液は不飽和法により以下のように調製した。塩化ジルコニウム (ZrCl₄) を超純水に溶解、NaOH 水溶液を添加し、水酸化ジルコニウム (Zr(OH)₄(am)) を沈殿させ、超純水で数回洗浄した。次に、pHc (7~13) およびイオン強度 ($I = 0.5 \text{ M}$, NaClO₄) を調整し、グリコール酸(HOCH₂COOH)またはグリセリン酸(HOCH₂(OH)COOH)を所定濃度 ($10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ M}$) 含む試料溶液にZr(OH)₄(am)を固相として添加した。試料溶液を所定の期間、静置した後、上澄み溶液をフィルター過 (3 kDa, 孔径約2 nm) し、ろ液に含まれるZr濃度をICP-MSにより定量した。なお、Zr濃度の検出限界はおおよそ $10^{-8.5} \text{ M}$ であった。

3. 結果と考察 グリコール酸 (GLY) およびグリセリン酸 (GLC) 共存下 ($[\text{GLY}]_{\text{tot}}, [\text{GLC}]_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$) における Zr 溶解度を図 1 に示す。いずれの場合も Zr 溶解度は pHc に対してほぼ一定となる傾向を示したが、GLC 共存下における Zr 溶解度は GLY 共存下における値と比較して、4桁程度高い値となった。GLC では、カルボキシル基に隣接する α -ヒドロキシ基だけでなく、 β -ヒドロキシ基が錯生成に寄与していることが高い溶解度を示す原因と考えられた。また、ISA ($[\text{ISA}]_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$) 共存下における Zr 溶解度[1]は、GLY に比して GLC 共存下における Zr 溶解度と近い値を示したことから、ISA の強い錯生成能は、カルボキシル基および2つ以上のヒドロキシ基による多座配位構造に起因すると考えられた。発表では、Zr 溶解度のヒドロキシカルボン酸濃度依存性の結果と合わせて、支配的な錯体種の錯生成定数を求め、ヒドロキシ基が錯生成に及ぼす影響について述べる。

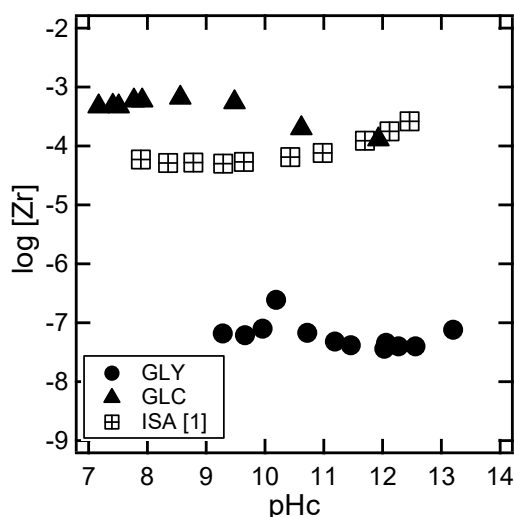


図 1 GLY, GLC および ISA 共存下における Zr 溶解度 ($[\text{GLY}]_{\text{tot}}, [\text{GLC}]_{\text{tot}}, [\text{ISA}]_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$)

参考文献 [1] T. Kobayashi et al., J.Nucl.Sci.Technol., 54,233 (2017). [2] 王ら, 原子力学会 2017 年春の年会 1H10.

*Taishi Kobayashi¹, Peng Wang¹ and Takayuki Sasaki¹

¹Kyoto Univ., Graduate School of Engineering

Rapid Removal of Cesium from Vermiculite by Collapsing the Interlayers with Hydrothermal Column System

*Xiangbiao Yin ^{1,2}, Yoshikazu Koma ¹, Yusuke Inaba², Kenji Takeshita ²

¹ Japan Atomic Energy Agency ² Tokyo Institute of Technology

Abstract: The decontamination and volume reduction of Cs contaminated soil by efficient Cs removal remains a great challenge after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident. In present work, we studied the removal of Cs from the clay soils by treating with hydrothermal cations in a column system. The new results showed that Cs could be selectively removed from its collapsed interlayers in vermiculite by hydrothermally heating at 150°C.

Keywords: Cesium desorption, hydrothermal treatment, volume reduction, ion exchange, decontamination

1. Introduction

Due to the Fukushima accident, radioactive Cs was widely dispersed and contaminated the wide areas around nuclear power station. Subsequently, the topsoil has been stripped within the top 5 cm which is now just being stored in temporary storage sites due to the difficulty of decontamination with the selective Cs adsorption on clay fractions. ^[1-2] Therefore, it is urgently essential to develop efficient techniques performing Cs desorption from the clay soils.

2. Experiments

Clay of vermiculitized biotite (VB) (1 g) was dispersed in CsCl solution (0.1L) with Cs⁺ concentration of 1000 mg L⁻¹ for 3 months, reaching a saturated Cs adsorption capacity of 41.32 mg-Cs/g-VB. These adsorbed Cs were confirmed to be fixed in the collapsed interlayers of vermiculite with losing hydrous water molecule, which is comparable for the Cs adsorption on the frayed edge sites of clays in natural soils. ^[1] Subsequently, 0.5g of as-prepared Cs-VB was loaded into a stainless steel column reactor and flowed with the 0.01M MgCl₂ in rate of 0.5 mL/min at different temperatures from 25 to 250°C. The compositional change of the treated VBs was analyzed by XRF.

3. Results

Figure 1 shows the weight ratios of the compositional elements with Si in the VBs before and after hydrothermal treatment. Firstly, Cs/Si ratios decreased from the initial values by 33%, 98%, 99.9% at 25, 150, and 200°C, respectively, indicating nearly all Cs were removed only above 150°C. Secondly, K/Si ratios decreased from the initial value by 0%, 17% at 25, 150°C but 92%, 100% at 200, 250°C, implying most K still remained at 150°C while removed above 200°C. By contrast, Mg/Si ratios increased from the initial value by 2%, 12.5%, and 16.7% at 150, 200 and 250°C, suggesting more Mg entered the interlayers and exchanged with Cs and K by treating at higher temperatures. Aside from the above-mentioned Cs, K, Mg elements, the constituent elements of Al, Ca, Fe, and Ti for VB remained roughly stable, irrespective of the treatment.

4. Conclusion

Hydrothermal treatment of the clay soils in column led to a selective removal of Cs but not K from their collapsed interlayers of clays by heating at low temperature of 150°C, which was expected to establish practical technologies for remediation of the Cs-contaminated soils.

References

- [1] Yin X., Wang X., Wu H., Ohnuki T., Takeshita K., *Journal of hazardous materials*, **326**, 47-53 (2017).
- [2] Yin X., Inaba Y., ... & Takeshita, K., *Chemical Engineering Journal*, **333**, 392-401 (2018).

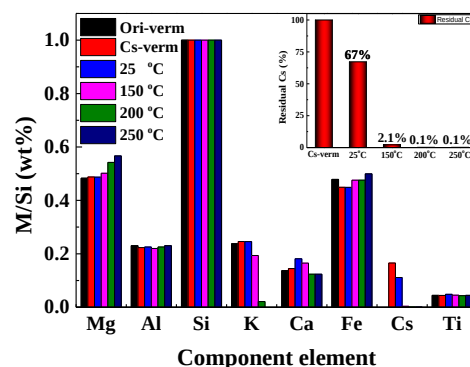


Figure. 1 Composition ratio of VB samples before and after hydrothermal treatment.