



Development of separation and condensation techniques using functional membrane for trace components in groundwater

Aosai, Daisuke

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2016-03-25

(Date of Publication)

2017-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6645号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006645>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



論文内容の要旨

氏 名 青才 大介

専 攻 応用化学

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Development of separation and condensation techniques using functional
membrane for trace components in groundwater

(機能性膜を用いた地下水中微量成分の分離および濃縮技術の開発)

指導教員 松山 秀人 教授

Development of separation and condensation techniques using functional membrane for trace components in groundwater

(機能性膜を用いた地下水中微量成分の分離および濃縮技術の開発)

Radioactivity of high level radioactive waste (HLW) originating from nuclear industry remains for very long periods of time, although that decays gradually. HLW could pose unacceptable risk to human health. Therefore, it is necessary to isolate HLW from human environment for long time. Geological disposal in stable underground environment is internationally recognized as a common concept for the most safe and suitable method for isolation of HLW. In Japan, HLW vitrified in stainless steel containers is legislated to be disposed more than 300 m underground according to the Designated Radioactive Waste Final Disposal Act. The migration behavior of radionuclides in underground must to be understood for safety assessment of geological disposal of HLW. In this safety assessment, colloid study is widely conducted, because colloids affect the migration behavior of radionuclides. Colloid studies have been conducted at various geological sites including URL operated by national authorities, and a great deal of useful information of organic and inorganic colloids have been obtained. Moreover, with the development of various analytical apparatuses and techniques, properties of colloids (concentration, size, shape, chemical composition, and interaction with trace elements such as heavy metals, actinides, and rare earth elements) have been understood. However, there are problems in the study of colloids in groundwater as follows.

- (a) Properties of colloids in groundwater are sensitively influenced by exposure to the atmosphere and pressure release during sampling.
- (b) Colloid concentration is generally very low in groundwater.

Therefore, development of analytical techniques to understand properties of colloids in groundwater accurately is required.

In this thesis, a separation technique using microfiltration/ultrafiltration (MF/UF) membranes was developed to analyze properties of colloids without alteration of colloids and a new condensation technique using nanofiltration (NF) membranes was developed to obtain highly condensed organic colloids with high concentration and to analyze properties of organic colloids in detail. Moreover, the condensation technique was improved for high recovery yields of organic colloids by surface modification of nanofiltration membranes and optimization of filtration conditions.

Chapter I. General introduction

The background of this study and summarized the findings reported in previous studies. Finally, the purpose of this thesis was described.

Chapter II. Size and composition analyses of colloids in deep granitic groundwater using microfiltration/ultrafiltration while maintaining in situ hydrochemical conditions

To collect colloids and analyze properties of colloids in deep groundwater without significant changes of the groundwater chemistry, a MF/UF apparatus which can maintain in situ hydrochemical conditions (mainly hydraulic pressure and anaerobic condition) was developed. An air exposure experiment of groundwater indicated that Fe colloids were formed rapidly by oxidation due to exposure to the air, and the oxidation of groundwater influenced the partitioning of rare earth elements (REEs) depending on colloids size. Therefore, the microfiltration/ultrafiltration apparatus is indispensable for analyzing colloids and REEs in deep groundwater accurately. Actual groundwater

was filtered using the developed apparatus at in-situ of a depth of 300 m at the Mizunami Underground Research Laboratory (MIU) to analyze size distribution and composition of colloids and partitioning of REEs depending on colloids size. Different types of colloids consisting of inorganic substances (e.g., Fe, Al, Mg, and Si) and organic substances (mainly humic substances) were observed with a wide size range. REEs characteristic partitioning, such as preferential association of light REEs with colloids of specific sizes range, were revealed. These results implicated that influence of organic colloids on radionuclides migration is stronger than that of inorganic colloids in the groundwater obtained from at the MIU and these findings are useful for understanding the migration of radionuclides in deep groundwater.

Chapter III. Concentration and characterization of organic colloids in deep granitic groundwater using nanofiltration membranes for evaluating radionuclide transport

In addition to my result, another study, which conducted speciation of REEs complexes based on thermodynamic calculation, implicated that chemical behavior of REEs in the groundwater obtained at MIU mainly depends on organic colloids. Therefore, I focused on organic colloids and developed a new condensation method using nanofiltration (NF) membranes to condense organic colloids rapidly without chemical disturbance for analyzing organic colloids accurately. Condensation performance of NF and RO membranes for aqueous solutions of humic acids, which considered as main organic colloids, were evaluated using a laboratory-scale cross-flow membrane filtration apparatus. The time course of permeate flux was monitored and recovery yields of humic acids were calculated. In condensation of groundwater using the RO, severe permeate flux decline was occurred owing to the precipitation of inorganic substances on the membrane surface and crosslinking of organic colloids with Ca^{2+} . Thus, it was difficult to concentrate the solution to more

than 6-fold concentration using RO membrane. On the other hands, the NF membrane achieved 20-fold condensation of groundwater with 57% recovery yield of organic colloids. The low rejection of monovalent ions and high rejection of divalent ions of the NF membrane allowed the condensation of organic colloids in deep groundwater. Therefore, NF membranes were more suitable than RO membranes for the condensation of organic colloids in deep groundwater. The organic colloids concentrated by the NF membrane were successfully analyzed using Py-GC/MS. The result indicated that the composition of organic colloids in granite groundwater at a depth of 300 m is similar to those of humic substances with high humification. Moreover, some REE concentrations in the groundwater condensed by NF membranes could be detected by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), while those in the raw groundwater were lower than the detection limit. This condensation method would be promising for condensing organic colloids and REEs in groundwater efficiently and for understanding the interaction between organic colloids and REEs.

Chapter IV. Efficient condensation of organic colloids in deep groundwater using surface-modified nanofiltration membranes under optimized hydrodynamic conditions

A condensation method using NF membranes was improved by optimization of hydrodynamic conditions, such as the applied transmembrane pressure (TMP) and stirring rate, and membrane surface modification using a cationic phosphorylcholine polymer, poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine-co-2-aminoethyl methacrylate) (p(MPC-co-AEMA)). The effect of the optimization of hydrodynamic conditions and membrane surface modification was evaluated using aqueous solutions of humic acid or bovine serum albumin (BSA), which were used as models of organic colloids. The time course of permeate flux was monitored and recovery yield of humic acids and BSA were calculated. The decreasing TMP and increasing stirring rate prevented membrane

fouling and improved the recovery yield of humic acids and BSA. The membrane surface modified with p(MPC-co-AEMA) was significantly effective for preventing the decline in permeate flux, caused by fouling with BSA. Optimized hydrodynamic conditions were more effective than the membrane surface modification for improving the recovery yield of humic acids and BSA. Finally, the recovery yield of organic colloids in deep groundwater was efficiently improved by the combination of optimized hydrodynamic conditions and membrane surface modification. The Py-GC/MS analysis of organic colloids condensed by the improved method indicated that the composition of organic colloids is similar to that of humic substance with high humification. This improved condensation method contributes to understanding of organic colloids property and interaction with radionuclides for safety assess of HLW.

Chapter V. Conclusions

The conclusions of this dissertation were summarized, and perspectives for further research studies are discussed.

| | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-------|
| 氏名 | 青才 大介 | | |
| 論文題目 | Development of separation and condensation techniques using functional membrane for trace components in groundwater (機能性膜を用いた地下水中微量成分の分離および濃縮技術の開発) | | |
| 審査委員 | 区分 | 職名 | 氏名 |
| | 主査 | 教授 | 松山 秀人 |
| | 副査 | 教授 | 鈴木 洋 |
| | 副査 | 教授 | 西野 孝 |
| | 副査 | | |
| 印 | | | |
| 要 旨 | | | |
| <p>高レベル放射性廃棄物は、人体に対して非常に有害な放射能を有し、数万年以上という非常に長い期間残存する。そのため、ガラス固化した放射性廃棄物をステンレス容器により密封し、更に、地下数百メートルという、生物の生息環境から離れた場所に埋設する、地層処分と呼ばれる方法により処理される。放射性核種は、地下水への溶解度が低いために地下水中で沈殿し、また、岩盤に吸着されるため、経年劣化等により容器から万一地下環境中に漏出した場合においても、放射性核種の移行速度は遅いと考えられている。しかしながら、核実験施設、廃棄物処理プラント、廃棄物再処理プラントなどの放射性廃棄物の発生源から数 km も離れた場所の地下水から、コロイドに吸着した状態で放射性核種が検出されたという事例が報告されており、コロイドによる核種移行速度の促進が示唆されている。このように地層処分の安全性を評価するため、コロイドと放射性核種の相互作用を明らかにする必要がある。地下水中に含まれるコロイド成分として、鉱物粒子のような無機コロイドや、フミン物質やタンパク質、微生物のような有機コロイドが挙げられる。これらのコロイドは、高大な比表面積、官能基（カルボン酸、水酸基）、電荷を有することにより種々のイオンや溶存成分を吸着するため、地下水中の放射性核種の移動に重要な役割を果たしていると考えられる。放射性廃棄物が埋設される地下環境は嫌氣的、被圧環境であり、通常の方法でサンプリングし、大気暴露、常圧下で分析した場合は、その特性が変化するおそれがある。地下水中のコロイドを正確に分析するためには、これらの地下環境を維持しつつ行う必要がある。また、地下水中のコロイド成分は微量であるため、分析するには濃縮する必要がある。濃縮技術としては、レジンをを用いた吸着などが提案されているものの、過酷な化学的処理が必要であり、物理的、化学的性質に影響を与えるおそれがある。</p> <p>以上の背景から、本研究では、地下水中における放射性核種とコロイドの相互作用、及びその動態の解明を目指し、機能性膜を用いた地下水中成分の分離、分析技術、及び微量成分を検出するための濃縮技術について研究した。</p> <p>第1章は緒論であり、高レベル放射性廃棄物の地層処分と放射性核種の地下水中における動態について概説し、地下水中微量成分の分析における課題をあげた。更に、本論文の研究目的と研究概要を述べた。</p> <p>第2章では、精密ろ過膜と限外ろ過膜を用いた深層地下水中のコロイドのサイズと成分分析手法の開発について述べた。深層地下水をサンプリング時の環境、具体的には嫌氣的、被圧環境を維持したまま、精密ろ過膜、限外ろ過膜によりサイズ分画し、コロイドのサイズごとに微量元素を分析する手法を開発した。</p> | | | |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 氏名 | 青才 大介 |
| <p>ろ液中からは、希土類元素が検出された。また、コロイドのサイズにより、希土類元素の含有量が異なることがわかった。ろ過後の膜表面を分析した結果、コロイドとしては、無機コロイド、有機コロイドが共に存在していることがわかった。無機コロイドとしては、地層中の岩石の主成分元素（鉄、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素）で構成される粒子が存在し、有機コロイドとしては、腐植物質が多く存在することがわかった。これらの結果より、希土類元素は無機、有機コロイドに吸着し、地下水中を移動している可能性が示唆された。</p> <p>第3章では、ナノろ過膜を用いて、地下水中のコロイド、特に低濃度では分析が困難な有機コロイドを濃縮する手法の開発について述べた。膜分離操作は、サンプルに与える物理的、化学的影響が少ないため、コロイドの特性を維持したまま濃縮することが可能である。逆浸透膜を用いて実地下水を濃縮した場合、塩の析出により透水性が急激に減少し、高濃度に濃縮することは困難であった。一方、ナノろ過膜を用いた場合、塩が透過することで析出が抑制され、実地下水を高濃度まで濃縮できることがわかった。濃縮された実地下水を Pyrolysis/GC-MS により分析したところ、腐植化の進行した石炭由来のフミン酸構造に類似する有機物質が検出された。また、ICP-MS を用いた希土類元素の濃度分析では、濃縮前は検出限界以下であった希土類元素がナノろ過膜による濃縮後には検出することが可能であった。これらの結果より、ナノろ過膜による濃縮が、地下水中の有機コロイド、希土類元素の濃縮に有効であることがわかった。しかしながら、ナノろ過膜を用いた場合でも、濃縮操作により有機物が膜面に堆積し、有機物の回収率が 57%まで低下するという問題が生じた。</p> <p>第4章では、濃縮操作による有機物の回収率の低下を抑制するため、ナノろ過膜による濃縮操作における、ナノろ過膜の表面改質による機能化、及び各種操作条件の最適化について述べた。両イオン性高分子による表面改質は、材料表面への有機物の付着抑制に効果的であることが知られている。両イオン性官能基とカチオン性官能基を有する高分子電解質を用いて、アニオン性であるナノろ過膜表面を静電的相互作用によりコーティングする手法を検討したところ、一定濃度以上の高分子電解質水溶液を用いてコーティングすることで、有機物の膜面への堆積、およびナノろ過膜の透水性の低下を抑制できることがわかった。また、操作条件の最適化として、濃縮装置内の攪拌速度、膜間差圧を制御することも有効であることがわかった。これらの手法を組み合わせることで、有機物の回収率を 92%まで向上させることができた。さらに、両イオン性高分子による表面改質膜を用いて濃縮した有機コロイドの Pyrolysis/GC-MS データからは、両イオン性高分子由来成分は検出されておらず、膜にコーティングされた両イオン性高分子が剥離していないことが確認された。</p> <p>第5章では、本研究の結論を述べ、まとめを行った。</p> <p>以上、本研究では、従来困難であった深層地下水中の微量元素、及びコロイド成分を分析するため、機能膜を用いた微量成分の分離技術、及び濃縮技術を確立した。本研究により、物理的、化学的狀態を維持したまま深層地下水を分析することが可能となり、コロイド成分の大きさや、コロイドと微量元素の相互作用に関して一定の知見が得られた。これまで未知であった地下深層における放射性廃棄物の動態の解明や、地層処分の安全性の確立につながるものとして、価値ある集積である。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の 青才大介 は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。</p> | |