

令和元年5月8日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02435

研究課題名(和文)放射性核種埋設に向けたジオミメティクスに由来する新規吸着材の開発

研究課題名(英文) Innovation of Novel Adsorbents Derived from Geomimetics for Burying Radionuclides

研究代表者

笹木 圭子 (Sasaki, Keiko)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30311525

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,800,000円

研究成果の概要(和文)：半減期が長く、拡散しやすい性質を持つ陰イオン性核種の吸着剤あるいは不溶化法の開発を行った。セレン酸および亜セレン酸に対しては、ハイドロカルマイトやエトリンガイトとの共沈、あるいはこれらをイオン交換体とする吸着によって除去されやすかった。ヨウ素酸の不溶化は、エトリンガイトやハイドロカルマイトとの共沈が有効であり、ハイドロカルマイトにはあまり不溶化されない。一方、ヨウ化物イオンは、これらのいずれにも不溶化されず、第4級アンモニウムイオンを有する界面活性剤による修飾粘土が唯一有効な吸着体であった。この傾向は、過テクネチウム酸の代替イオンである過レニウム酸も同様であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果により、代表的陰イオン性放射性核種ごとの安定なマトリックスが明らかとなり、それを決定するのは、イオンサイズや価数だけではなく、イオンの水分子との親和性が重要なファクターとなっていることを示した。これらの成果は、核種埋設に向けてセメント系固化体にするときのポゾラン反応の過程におけるこれら陰イオン性核種の挙動を予測する上で重要な知見となる。

研究成果の概要(英文)：Immobilizing matrix for anionic radionuclides were investigated because these ions are mobile and in long half-life. Selenate and selenite were stabilized in hydrocalumite and ettringite. Selenite showed the greater distribution efficiencies than selenite on ettringite. There is a contrast: inner-sphere coordination of the former ions to Ca atoms and outer-sphere coordination of the later to Ca ions in ettringite. The phase transformation from hydrocalumite into ettringite was observed dependently on anionic species. Iodate was well immobilized in ettringite and hydroxyapatite immobilized iodate but not iodide, although both ions have the same charge. Ion-exchange on tertiary ammonium group bearing-surfactant modified clays is only one way to immobilize iodide as well as perrhenate which is used as a surrogate to pertechnetate. Affinity of these anions with the matrix depends on not only ionic sizes and charges but also hydrophilicity.

研究分野：環境材料

キーワード：放射性核種 ジオミメティクス 吸着 共沈 固化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

原子力発電所の廃炉事業に伴う放射性核種の埋設にあたり、地中にて動的に振舞い、かつ半減期の極めて長大な陰イオン放射性核種は、半永久的に環境や生態系を脅かす。本研究では、とくに難処理性の高いオキソ陰イオン核種を対象とし、セメント固化材と調和的な層状複水酸化物、エトリンガイト、有機修飾粘土を基本としたジオミメティクスに、ナノサイエンスの手法を活用しながら、埋設までの全工程を考慮して、吸着材の機能化および固化法の高度化を行うことを目指した。化学的埋包固化法の確立により、いまだ方法の定まっていない陰イオン性核種埋設および長期安定処分への指針を示し、ベントナイト緩衝材改良のための技術革新にも大きく貢献することが期待される。

### 2. 研究の目的

陰イオン性核種のうち、ハロゲン系核種はハイドロキシアパタイトとの共沈やイオン交換により除去されることが期待される (García-Tuñón et al., 2013, *JACS*)。本研究では、ハイドロキシアパタイトでは除去されにくい、オキソ陰イオン核種に焦点を絞った吸着材の開発に取り組むことを目的とした。これまでの申請者が得たジオミメティクス由来のアルカリ土類系吸着材の知見を陰イオン性放射性核種に応用して、セメント固化材と親和性を持ち、アルカリ条件下で安定な吸着剤をオキソ陰イオン核種ごとに検討する。それぞれ望ましいものを選抜して固化体とし、固化体中での化学状態の特性化、局在性、物理的安定性試験までを期間内におこなうことを目指した。

セレン酸 ( $^{79}\text{SeO}_4^-$ ) に対しては、層剥離 (ディラミネーション) 型層状複水酸化物 (LDH、陰イオン交換体) に還元能を付加した材料を開発することにより迅速に捕捉すると同時に安定な金属セレンまたはセレン化物に変換する。申請者らは LDH のディラミ化によってヒ酸イオン除去速度の向上に成功しており、これをセレン酸に適用することは十分可能であり、合成過程でナノ鉄粉 ( $\text{Fe}(0)$ ) を付加する技術も保有している。この方針で新規材料を開発し、吸着速度と還元率を定量的に評価する。固化材との親和性向上策として、Ca 含有三金属系 LDH も検討する。

ヨウ素酸 ( $^{129}\text{IO}_3^-$ ) は 1 価陰イオンのため、LDH の層間にはインターカレートされにくい。エトリンガイト ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) はホウ酸 ( $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ) を構造中によく取りこみ、 $^{129}\text{IO}_3^-$  と共沈機構が予測される。本研究では、国産資源である石灰を Ca 源として  $\text{IO}_3^-$  をエトリンガイト中に固定する。石灰にはドロマイトを起源とする Mg 含有機能性石灰として商品化されているものがあり、環境材料としての新用途を模索中である。機能性石灰中の Mg 成分の固液界面での挙動をナノ観察により明らかにしていく。

残るオキソ陰イオン核種である過テクネチウム酸 ( $^{99}\text{TcO}_4^-$ ) は、上のいずれの方法でも不溶化されず、イオンとしての性質は  $\text{ClO}_4^-$  と類似していることから、申請者らが開発した有機修飾粘土が断然有望である。ただし、有機物を含むため固化体中では一定以下となるよう制限して用いる必要があり、固化体中での対象元素の化学状態を XAFS により明らかとすると共に、有機物の漏洩がないことを確認する。この有機修飾粘土の  $^{129}\text{I}$  に対するイオン交換能も近年報告されている (Choung et al., 2014, *Environ. Sci. Technol.*)。

いずれもアルカリシリカ反応による固化体と吸着材との間の化学結合状態を  $^{29}\text{Si}$ -NMR、 $^{27}\text{Al}$ -NMR スペクトル解析から解明し、化学的埋包固化法を確立する。

### 3. 研究の方法

本研究の対象を、最もリスクが高く、不溶化法が定まっていないオキソ陰イオン性核種に絞込んで材料開発を行った。多価イオンのセレン酸に対しては、層状複水酸化物に還元

機能を付加し、吸着を迅速化するためにディラミネーション化した。ヨウ素酸の不溶化は、エトリンサイトとの共沈反応を利用し、カルシウム源となる石灰資源中の固液界面におけるマグネシウムの役割を明らかにし、科学的根拠に立脚したマグネシウム成分の活用を提案した。過テクネチウム酸に対しては、過レニウム酸を有効な代替種として採用し、界面活性剤による有機修飾粘土により選択的に吸着し、固化段階では、物理的閉じ込めのほかに、固化材と一体化させる化学的閉じ込めの技術開発をめざしてきた。

#### 4．研究成果

半減期が長く、拡散しやすい性質を持つ陰イオン性核種の吸着剤あるいは不溶化法の開発を行った。セレン酸および亜セレン酸に対しては、ハイドロカルマイトやエトリンサイトとの共沈、あるいはこれらをイオン交換体とする吸着によって除去されやすかった。ヨウ素酸の不溶化は、エトリンサイトやハイドロカルマイトとの共沈が有効であり、ハイドロカルマイトにはあまり不溶化されない。一方、ヨウ化物イオンは、これらのいずれにも不溶化されず、第4級アンモニウムイオンを有する界面活性剤による修飾粘土が唯一有効な吸着体であった。この傾向は、過テクネチウム酸の代替イオンである過レニウム酸も同様であった。

本研究の成果により、代表的陰イオン性放射性核種ごとの安定なマトリックスが明らかとなり、それを決定するのは、イオンサイズや価数だけではなく、イオンの水分子との親和性が重要なファクターとなっていることを示した。これらの成果は、核種埋設に向けてセメント系固化体にするときのポゾラン反応の過程におけるこれら陰イオン性核種の挙動を予測する上で重要な知見となる。

#### 5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 61 件)

1. Influence of Mg components in hydroxylated calcined dolomite to (co-) precipitation of fluoride with apatites  
Kenta Toshiyuki, Shugo Nagato, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki, Takuro Naruse, Takeshi Kawashima  
*Chemical Engineering Journal*, 査読有, 285 (2016) 487-496, DOI: 10.1016/j.cej.2015.10.029
2. Removal mechanism of high concentration borate by co-precipitation with hydroxyapatite  
Keiko Sasaki, Kenta Toshiyuki, Keiko Ideta, Hajime Miki, Tsuyoshi Hirajima, Jin Miyawaki, Mitsuhiro Murayama, Ismaila Dabo  
*Journal of Environmental Chemical Engineering*, 査読有, 4 (2016) 1092–1101.  
DOI: 10.1016/j.jece.2016.01.012
3. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgAl-NO<sub>3</sub> layered double hydroxide as magnetically separable sorbent for the remediation of aqueous phosphate  
Paulmanickam Koilraj, Keiko Sasaki  
*Journal of Environmental Chemical Engineering*, 査読有, 4 (2016) 984–991,

DOI: 10.1016/j.jece.2016.01.005

4. Optimization of hexadecylpyridinium-modified montmorillonite for removal of perchlorate and revelation of overlooked sorption mechanism  
Wuhui Luo, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki  
*Applied Clay Science*, 査読有, 123 (2016) 29–36, DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.005
5. Synthesis of morphologically controlled hydroxyapatite from fish bone by urea-assisted hydrothermal treatment and its Sr<sup>2+</sup> sorption capacity  
Tomoyo Goto, Keiko Sasaki,  
*Powder Technology*, 査読有, 292 (2016) 314–322, DOI: 10.1016/j.powtec.2016.01.041
6. Recovery and Upgrading of Phosphorus from Digested Sewage Sludge as MAP by Physical Separation Techniques  
Tsuyoshi Hirajima, Takao Hagino, Mia Kose, Mohsen Farahat, Keiko Sasaki  
*Journal of Environmental Protection*, 査読有, 7 (2016) 816-824, DOI:  
10.4236/jep.2016.76074
7. Catalytic Effect of Silver on Arsenic-containing Copper Sulfide Dissolution in Acidic Solution,  
Hajime Miki, Akinobu Iguchi, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki  
*Hydrometallurgy*, 査読有, 162, (2016) 1-8  
DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.02.007
8. Effect of Kerosene Emulsion in MgCl<sub>2</sub> solution on the Kinetics of Bubble Interactions with Molybdenite and Chalcopyrite,  
Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Ahmed Mohamed Elmahdy, Hajime Miki,  
Keiko Sasaki  
*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 査読有, 501 (2016) 98-113,  
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.04.039
9. Encapsulation of a powdery spinel-type Li<sup>+</sup> ion sieve derived from biogenic manganese oxide in alginic beads  
Paulmanickam Koilraj, Siwaporn Meejoo Smith, Qianqian Yu, Sarah Ulrich, Keiko Sasaki  
*Powder Technology*, 査読有, 301 (2016) 1201–1207, DOI: 10.1016/j.powtec.2016.08.009
10. Interfacial effects of MgO in hydroxylated calcined dolomite on the co-precipitation of borates with hydroxyapatite  
Keiko Sasaki, Kenta Toshiyuki, Keiko Ideta, Jin Miyawaki, Tsuyoshi Hirajima  
*Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 査読有, 504 (2016) 1–10,  
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.05.044

〔学会発表〕(計 55 件)

1. Salinity Dependence of Apparent Diffusion Coefficients of Selenite, Selenate, Molybdate and Iodate in Compacted Bentonite  
Kazuya Idemitsu, Ryo Hamada, Yoshitaka Ogawa, Noriya Okubo, Yaohiro Inagaki, Tatsumi Arima  
Goldschmidt 2016, Jun. 2016, Yokohama, Japan
2. 鉄共存系での圧密ベントナイト中におけるプルトニウムの 15 年間の移行挙動  
大久保徳弥、出光一哉、稲垣八穂広、有馬立身、秋山大輔、小無健司  
日本原子力学会 2016 秋の大会, 2D17, 2016 年 9 月, 久留米市
3. Plutonium Migration in Compacted Bentonite with Iron Corrosion for 15 Years  
Kazuya Idemitsu, Noriya Okubo, Yaohiro Inagaki, Tatsumi Arima, Daisuke Akiyama, Kenji Konashi, Makoto Watanabe  
MRS 2016, Nov. 2016, Boston, USA
4. ジオミメティクスを活用した放射性陰イオン核種の不溶化 (招待講演)  
笹木圭子  
日本学術振興会素材プロセッシング第 69 委員会  
第 3 分科会 (環境関連技術) 第 13 回研究会、2016 年 12 月、習志野市津田沼
5. 地球資源と環境のためのジオミメティクスによる希薄成分の分離濃集 (招待講演)  
笹木圭子  
第 21 回関西大学先端科学技術シンポジウム、2017 年 1 月、吹田市
6. Synergistic adsorption of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{ClO}_4^-$  on encapsulated organo-montmorillonite in alginate  
Wuhui Luo, Keiko Sasaki  
Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials 2017, Lisbon
7. Multifunctional Bio-molecules: A Precipitant and Anion Controlling Agent on the Synthesis of Layered Double Hydroxides and Their Arsenate Adsorption  
Paulmanickam Koilraj, Keiko Sasaki  
Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials 2017, Mar. 2017, Lisbon, Portugal
8. Oxidation of Chalcopyrite and Molybdenite with Hydrogen Peroxide and its Application to Their Separation,  
Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, G.P.W. Suyantara, Hidekazu Matsuoka, Keiko Sasaki  
Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials 2017, Mar. 2017, Lisbon, Portugal
9. Immobilization of borate and arsenate from geothermal waters by co-precipitation with hydroxyapatite

Keiko Sasaki, Yoshikazu Hayashi, Binglin Guo  
Goldschmidt 2017, Aug. 2017, Paris, France

〔産業財産権〕

出願状況（計 2 件）

名称： ホウ素含有水の処理の方法

発明者： 笹木圭子、林良和、グオピンリン、中村壮志、伊藤竜也、田中善之

権利者： 笹木圭子、林良和、グオピンリン、中村壮志、伊藤竜也、田中善之

種類：

番号： JP2987

出願年： 2016

国内外の別： 国内

名称： 選鉱方法

発明者： 平島剛、三木一、グディバンディウイスヌスーヤンタラ、笹木圭子、黒岩樹人

権利者： 平島剛、三木一、グディバンディウイスヌスーヤンタラ、笹木圭子、黒岩樹人

種類：

番号： 特願 2018-172090 整理番号 JP3240

出願年： 2018

国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://process.mine.kyushu-u.ac.jp/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名： 出光一哉

ローマ字氏名： Idemitsu Kazuya

所属研究機関名： 九州大学

部局名： 工学研究院

職名： 教授

研究者番号（8桁）： 10221079

研究分担者氏名： 三木一

ローマ字氏名： Miki Hajime

所属研究機関名： 九州大学

部局名： 工学研究院

職名： 准教授

研究者番号（8桁）： 10706386

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。