

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

バライト共沈を用いた放射性核種の除去および固定化に関する研究
(1-1701)

平成29年度～平成30年度

A study on the removal and fixation of radionuclides by coprecipitation with barite

〈研究代表機関〉
国立大学法人 東京大学

2019年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発の方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた主な成果	
6. 研究成果の主な発表状況	
7. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 バライト共沈を用いた放射性核種の除去および固定化に関する研究 (国立大学法人東京大学)	12
要旨	
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
III. 英文Abstract	36

I. 成果の概要

課題名 1-1701 バライト共沈を用いた放射性核種の除去および固定化に関する研究

課題代表者名 高橋 嘉夫（国立大学法人東京大学
大学院理学系研究科地球惑星科学専攻 教授）

研究実施期間 平成29～30年度

累計予算額 30,032千円
（うち平成29年度：15,401千円、平成30年度：14,631千円）
累計予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード バライト、共沈、放射性核種、除去、メカニズム解明、製品化

研究体制

(1)バライト共沈を用いた放射性核種の除去および固定化に関する研究(国立大学法人東京大学)

1. はじめに(研究背景等)

福島第一原発の廃炉作業を速やかに進めるためには、大量に蓄積した汚染水の処理や、廃炉作業に伴って排出される放射性核種の適切な処理・処分が極めて重要である。特にALPS稼動以前に処理され貯蔵されている汚染水には、多くの放射性核種が残っており、多核種を簡便に除去できるシステムの構築が重要である。例えば、キュリオン社やアレバ社の装置で逆浸透や蒸発濃縮により処理した後の汚染水には、様々な核種が高濃度に含まれており、その放射性核種の除去・固定は喫緊の課題となっている。特に問題となる核種としては、 Cs^+ 、 Sr^{2+} などの陽イオンや、 $\text{I} \text{O}_3^-$ 、 SeO_4^{2-} 、 TcO_4^- などの陰イオンが挙げられる。これらは、水への溶解性が高く、高効率な除去法の開発が望まれる元素（イオン）群である。同時にこれらは、世界や日本が半永久的に抱える問題である放射性廃棄物の安全な地層処分を確立する上でも、常に問題となる元素である。従って、これら放射性核種を含む元素の効率的な除去と安全な処分は、近未来から将来に渡って人類にとっての最重要な課題の1つであるとみなせる。

放射性核種や有害元素などを含む水からこれらの元素（イオン）を除去する上で、多くのイオン種を一度に簡便に処理できる共沈法は、頻繁に用いられる手法である。特に水酸化鉄や炭酸カルシウムの沈殿生成による共沈は、実際にALPSなどでも用いられている。しかし、水酸化鉄や炭酸カルシウムは、還元的条件や酸性条件にすると溶解したり、元素を除去するpH条件の制約が大きいなどの欠点がある。一方、バライト（硫酸バリウム、 BaSO_4 ）は極めて安定な無機塩であり、強酸にも侵されず、広いEh-pH範囲で安定で多形を持たないなど、共沈に用いる上で優れた特徴を有している。しかし、その利用はラジウムなどの限られた放射性核種に用いた例はあるものの、他の元素への適用は十分に調べられていないのが現状であった。また非常に安定である性質から、放射性核種を取り込ませた後で、そのまま地層処分に用いることも可能であると考えられるものの、そうした方向での応用は検討されてはいない。

2. 研究開発目的

こうした背景から本研究では、バライト共沈を用いた放射性核種・有害元素の除去法を開発すると共に、その地層処分への適用についても考察し、バライト共沈法による放射性核種の除去法の適用可能性を調べることを目的とする。

バライト（硫酸バリウム、 BaSO_4 ）は、天然に普遍的に存在する極めて安定な鉱物であり、水への溶解度が非常に低く、強酸にも侵されず、広いpH・酸化還元状態（Eh）・温度・圧力で安定な物質である。また、多形をもたず、変質・再溶解が起きない上に、密度が高くて沈降しやすいため、共沈法において分離が容易である上、放射線に対する遮蔽効果も期待できる。このように、放射性核種の除去に適したバライトであるが、その応用例は、近年のラジウム（Ra）への適用を除くと殆どない。そこで本研究では、このバライトによる共沈法を様々な放射性核種や有害元素に適用することを目指して、基礎的な共沈機構の解明、共沈による除去法の最適化、実際の適用にあたっての課題解決（単独では劇物であ

るBa²⁺を溶液中に残さない方策) などを通じで、バライト共沈を用いた放射性核種の除去および固定化に関する研究を進めた。また、こうして得られた様々な放射性核種を取り込んだバライトは、非常に溶解しにくい安定な鉱物であり、最終的にはそのまま地層処分することが期待できるため、その固化体の作成についても検討を行った。この場合、大量の炭酸イオンが存在するとバライトは炭酸バリウム (BaCO₃) に変質する可能性があるため、バライト固化は従来の炭酸カルシウムを含むセメントによる固化ではなく、アルミノケイ酸塩を主体とするジオポリマーによる固化が望ましい。

以上のように、本研究では、バライト共沈法を確立すると共に、そのジオポリマーによる固化を用いた処分技術確立することを目指した。その他、バライトの地層中での安定性のリスクとして、硫酸イオンの還元や炭酸イオンの影響についても考察した。特にバライト共沈においては、劇物であるバリウム (バリウムイオン) を処理水中に残存させないことを考慮した上で、陽イオンや陰イオンの効率的な除去ができる2段階処理法を確立した。これらを含むバライト共沈法について、企業と連携をして製品化し様々な分野で利用されることも視野にいれて、基礎から応用まで含めた研究を行った。

3. 研究開発の方法

(1) バライト共沈を用いた放射性核種の除去および固定化に関する研究

バライトと水の間の元素の分配に関する実験方法は、基本的には、硫酸ナトリウムと塩化バリウムの混合によりバライトを生成させ、その際、目的とする元素 (イオン) を溶液中に添加しておき、バライトの沈殿生成後に、対象元素の固液分配を調べるという方法である。

目的元素の固液分配を調べるには、固相側の濃度も測定する必要がある、その結果を用いて、固液分配係数K_dを得る。なお、ここで目的元素Mの固液分配係数K_dは次のように定義される。

$$K_d (\text{L/kg}) = \{ [M]_{\text{solid}} / (\text{mol/kg}) \} / \{ [M]_{\text{aq}} / (\text{mol/L}) \}$$

このうち[M]_{solid}と[M]_{aq}は、固液両相のMの濃度である。

本研究のいくつかの実験では、回収率のみを求め、固相側の濃度を求めない場合もあった。その場合のR (残存率) は、以下で示される ([M]_{0aq}は、Mの液相中の初期濃度である)。

$$R (\%) = [M]_{\text{aq}} / [M]_{0\text{aq}} \times 100$$

このような場合、K_dは以下のように求められる。ここでc (kg/L) は、固液比である。

$$K_d (\text{L/kg}) = ([M]_{0\text{aq}} - [M]_{\text{aq}}) / (c [M]_{0\text{aq}}) = (100 - R) / c R$$

上記が基本となる実験であるが、本研究でバライト共沈法を最適化するためには、共存する様々なイオンの濃度などを変化させるなど、様々なパラメータを変化させた共沈実験を行った。

4. 結果及び考察

(1) バライト共沈を用いた放射性核種の除去および固定化に関する研究

4.1. 様々なイオンの固液分配係数K_dとEXAFS解析

3の方法で得られた各元素 (イオン) の分配係数K_dを様々な元素について求めて、6配位のイオン半径に対してプロットした (図1)。その結果、Ba²⁺のイオン半径に近い大きさを持つイオンでK_dが大きくなる傾向がみられた (赤印)。炭酸カルシウム (青印) に対する共沈でも類似の傾向が得られているが、K_dが最大となるイオン半径は、硫酸バリウムよりも明らかに小さい。特に大きな違いがあるのはSr²⁺であり、炭酸カルシウムに比べてバライトの優位性が著しいイオンである。Srは、溶解性や易動性が高く、放射性核種を持つ元素であり、その処理

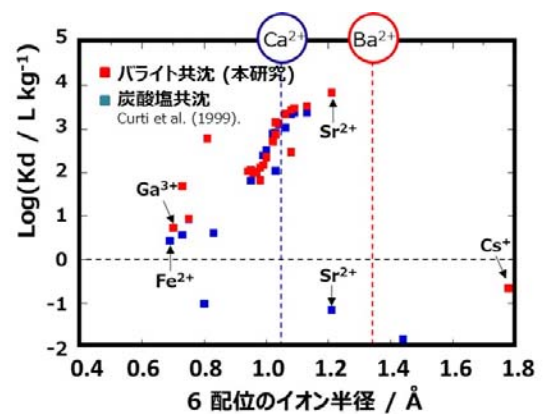


図1. 様々なイオンのバライト共沈における分配係数K_dのイオン半径依存性。

にバライト共沈法が有効なことが分かる。

このような K_d 最大値を示すSrは、硫酸バリウム中でのような構造を示すかをEXAFS法で調べた(図2a)。その結果、バライト中のSrとBaの局所構造は類似しており、 Sr^{2+} が硫酸バリウム中の Ba^{2+} のサイトを置換していることを示す。またこのことは、 K_d のイオン半径依存性がサイトの適合性によって生じていると解釈できる。同様の結論は、量子化学計算からも得られた(詳細省略)。

この傾向は、バライトに対する陰イオンの K_d にもみられた。セレン酸のEXAFS解析から、バライト中の硫黄と、取り込まれたセレンの局所構造は類似していることが分かった。その結果、セレン酸がバライト中の硫酸イオンを置換して取り込まれていることが分かった(図2b)。

以上のEXAFS解析の結果は、陽イオン・陰イオンのいずれにおいても、共沈後の局所構造がバライト中のBaやSと類似し、これらと固溶体を形成していることを示す。こうした特徴を示すことは、バライト中に取り込まれた元素がバライトから溶出しにくいことの原因になると考えられ、これがバライト共沈法の利点を生んでいる。

4.2. 様々な条件(pH、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比、過飽和度、共存イオン)でのバライト共沈法によるSrおよびSeの回収

バライト共沈法の最適化を進めるためのパラメータとして、pH、イオン強度、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比、過飽和度、共存イオンなどが考えられる。今回の研究では、これら様々なパラメータを変化させた多くの実験を行った。

まずpHの影響をSr、セシウム(Cs)、Se(セレン酸)などについて調べた。バライトは、pHと共に負電荷が増加すると考えられるため、pHの上昇と共に陽イオンであるSrの回収率が増加した。一方、Csやセレン酸については、顕著な変化は見られなかった。

Srについてさらに多くの検討を行った。図3には、イオン強度、過飽和度、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比を変えた場合の K_d と回収率を示した。

まずイオン強度については、通常、様々な除去法(例:イオン交換法など)で、イオン強度が増加すると微量元素(ここではSr)の除去が妨げられることが多いが、ここで用いたバライト共沈法では、そのような傾向は見られなかった。そのため、本法は海水などのイオン強度の高い試料にも直接用いることができる数少ない手法であることが分かる。過飽和度については、過飽和度を上昇させれば回収率は増加するが、同時に沈殿量も増えるので、 K_d そのものは増加せず、むしろ減少する傾向を示した。

$[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比を変えた場合には、 Sr^{2+} と競合する Ba^{2+} が少ない方が、Srそのものの回収にとっては有利であるため、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比の増加と共に、 K_d と回収率は共に大きく減少した。逆に、セレン酸などの陰イオンを回収する場合には、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比の増加により、セレン酸の回収率を増加させることができる。この $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比への依存性は、実際にバライト共沈法を有害元素の除去に用いる上で、非常に重要な観点となる。その理由は、硫酸バリウム以外のBa化合物は有害物質(劇物)であるため、バライト共沈法においては、処理後に溶存Baを液中相中

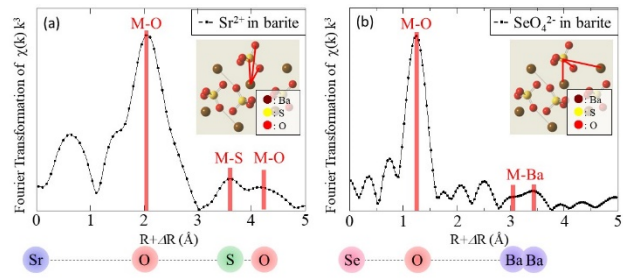


図2. バライト中のSrおよびSeのK吸収端EXAFSの動径構造関数。

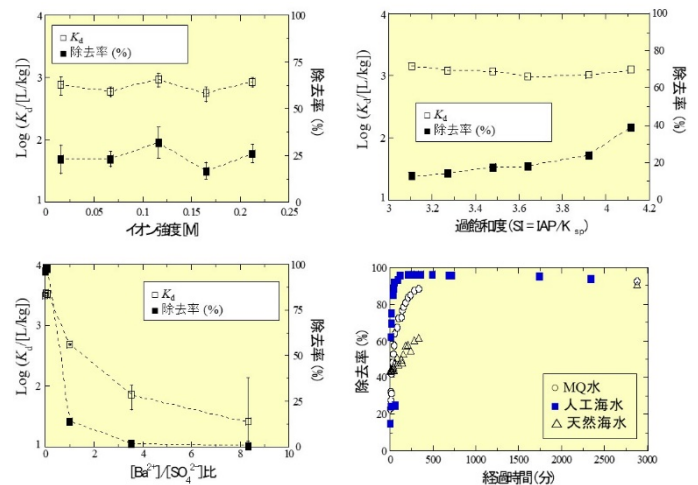


図3. イオン強度、過飽和度(SI)、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比、経過時間に対するSrの除去率および K_d の依存性。

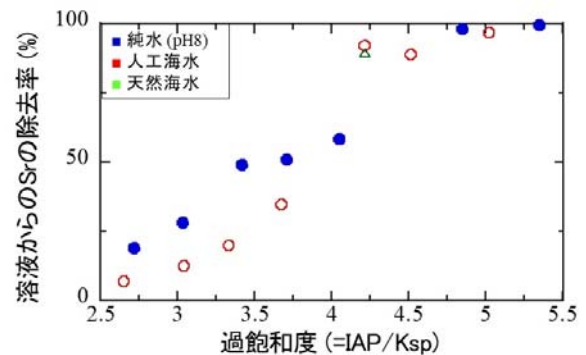


図4. バライト共沈を用いた海水中のストロンチウム除去法の確立。実験条件は、水(海水)50 mL ($[Sr^{2+}] = 0.10$ mM)に対して、 $BaSO_4$ が1-160 mg生成する条件範囲にある。バライト共沈では、海水からでもストロンチウムがほぼ完全に除去が可能($BaSO_4$ が24 mg生成する条件)。

に残してはいけないためである。そのため、常に硫酸イオン過剰な状態で本処理法は適用する必要がある。これはSrの回収にとっては有利な条件であるが、セレン酸などの陰イオンの除去には適さない。

実際に海水条件でSrを除去させた結果を図4に示した。ここでは、人工海水や天然海水に直接BaCl₂溶液を添加して、海水中に含まれるSrの除去率を調べた。硫酸イオンは添加していないが、海水中には硫酸イオンが豊富に含まれる(= 27.5 mM)ため、この硫酸イオンを利用してバライトを沈殿させることができる。その結果、いずれの場合にも90%以上のSrが本法により除去されることが分かった。これはより微量な放射性ストロンチウムが海水中に存在した場合でも、同様と期待される。海水に直接塩化バリウム(BaCl₂)を添加するだけでSrが回収できることは、極めて簡便かつ高効率な手法として注目に値する。ここで、(i) 福島第一原発事故後に海水中に汚染水が原発から流出したこと、(ii) 放射性ストロンチウムは容易に生体に取り込ま

れること、(iii) 放射性ストロンチウムは、その他の核種に比べて生体影響が大きいこと、(iv) イオン強度の高い海水から微量な放射性ストロンチウムを効率よく回収する手法は確立されていないこと、などを考えると、本手法が海水中の放射性ストロンチウムについて有効であることは、特筆すべき結果であるといえる。

以上の検討をふまえて各パラメータを最適化すると、SrのK_dは、実験当初のK_dからおよそ850倍増加させることができた。

図5には、共存元素としてCaを添加した場合のバライトのXRDパターンの変化と格子定数の変化の結果を示している。石膏(CaSO₄)への共沈ではSrは回収されない一方で、バライト共沈時に初期的にBaに対するモル比で0.45-0.70%程度Caを添加すると、Srの除去効果が著しく高まることも分かった。その際、バライトの構造はCaの共存によって歪んでおり(図5)、そのためにBa²⁺に比べてイオン半径が小さなSr²⁺がよりバライトに取り込まれ易くなったと考えられる。

また、この方法を発展させ、バライトの合成時にCa²⁺を添加し、Ca部分置換バライトを合成した。そして、Ca部分置換バライトの懸濁溶液にSr²⁺を添加したところ、Sr²⁺の吸着(この場合は、既にある固体への取り込みなので、吸着とよぶべき)が起き、同時にCa²⁺の放出が起きた。これは、Ca部分置換バライトによるSr²⁺のイオン交換反応が起きたことを示しており、新しいタイプのイオン交換体として注目される。こうしたCa部分置換バライトの応用例として、

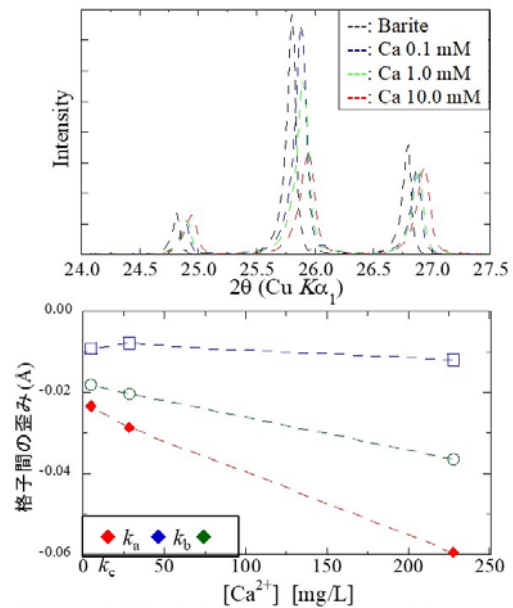
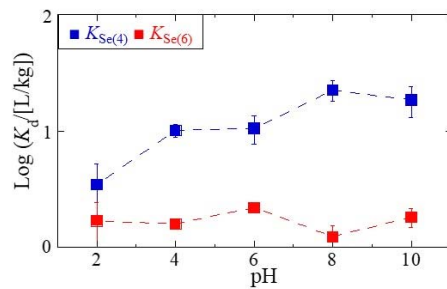
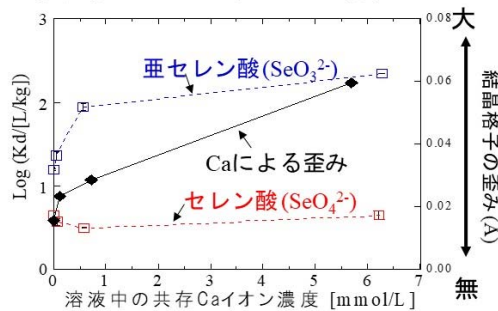


図5. Ca²⁺添加によるバライトのXRDパターンの変化および格子間歪み(格子定数aの変化)。

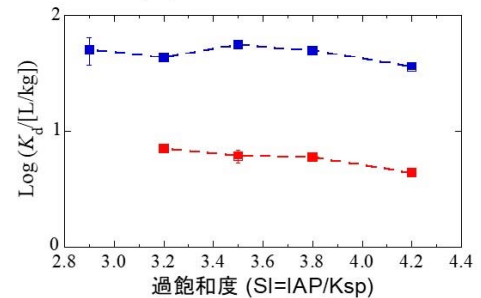
① pHによる分配への効果



③ 共存Ca²⁺による分配への効果



② 過飽和度(SI)による分配への効果



④ 硫酸イオンによる分配への効果

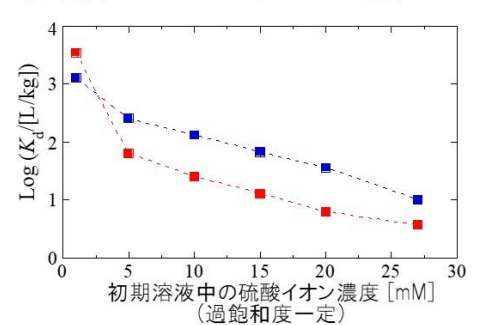


図6. pH、過飽和度(SI)、共存[Ca²⁺]、初期溶液中[SO₄²⁻](、過飽和度一定)の条件でのセレン(亜セレン酸、セレン酸)のバライトへのK_d。

海洋堆積物への投入が挙げられる。堆積物中では放射性Srが続成作用などにより溶出する可能性があるが、こうしたSrを捕捉する上で、Ca部分置換バライトは有効であろう。バライトは密度が大きいので、安定に堆積物中に存在できる。またバライトは変質しないので、堆積物中の溶存Sr濃度を低く抑えつつ、そのまま堆積物中に安定に存在できると期待される。こうした機能を持つ吸着媒は少なく、バライトの特異性が顕著である。

Seについても、バライトに対するセレン酸(赤字)および亜セレン酸(青字)の K_d の(i) pH、(ii) 過飽和度、(iii) 共存 $[Ca^{2+}]$ 、(iv) 硫酸イオンとセレン酸イオンの比(過飽和度 $SI = \log([Ba^{2+}][SO_4^{2-}]/K_{sp})$; K_{sp} は溶解度積) = 4.2を一定に保って実験) に対する依存性を調べた(図6)。このうち、pHに対する依存性はセレン酸では見られないが、亜セレン酸では顕著であった。このことは、亜セレン酸の pK_a が、 $pK_{a1} = 2.6$ 、 $pK_{a2} = 8.3$ であり、 $pH > 2$ の範囲ではpHとともに亜セレン酸の化学種が、 H_2SeO_3 、 $HSeO_3^-$ 、 SeO_3^{2-} に順次変化していき、より負電荷が大きいほどバライトに取り込まれやすいためと考えられる。しかしセレン酸では、 pK_{a2} が1.7であり、実験を行った $pH > 2$ の条件では、いずれのpHでも SeO_4^{2-} が主な溶存種であるため、pH変化により取り込みは増加しない。過飽和度については、Srと同様に K_d はわずかに減少する傾向を示した。

一方、共存するCaに対しては、 $[Ca^{2+}]$ が増加するほど亜セレン酸の K_d の顕著な増加がみられ、これはCa添加による歪み(ここではa軸の格子定数の変化で表現(図6))の程度と相関があった。 Ca^{2+} を添加した場合の K_d の増加が亜セレン酸で特異的にみられたことは、亜セレン酸(SeO_3^{2-})が、硫酸イオンに対してイオンの形状が異なり、不適合であるためと考えられる。この点は、結晶への微量元素の取り込み機構を考える上でも、科学的に新しい発見であるといえる。

さらに過飽和度一定($SI = 4.2$)の条件で硫酸イオン濃度を変化させた場合、Srの場合とは反対の方向に K_d が大きく変化することが分かった。これはバライトに取り込まれるセレン酸・亜セレン酸イオンと硫酸イオンが競合関係にあるためと考えられる。逆にいえば、バライトを生成させる際にバライト過剰の条件($[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比を大きくする)で共沈をさせれば、セレン酸の K_d は著しく増加することを示している。このような $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比に対する陽イオンおよび陰イオンの K_d の変化は、有害元素の除去剤としてバライト共沈法を実際に利用する場合に、重要な因子となる。

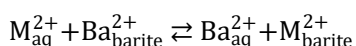
本法は、高いSeの除去率を示すのに加え、既存の手法に比べて、(i) 固相からのSeの再溶出性が低い (Se再溶出量 10%以下)、(ii) セレン酸・亜セレン酸をそのままの形態で結晶内に取り込むことができる、(iii) 多段的な処理プロセス(例えば還元処理など)を通さず水溶液中からの直接の固定が可能である、(iv) 亜セレン酸については特にpHやCa濃度が高い海水系でむしろ除去率が高いこと、などの利点があることが分かる。

4.3. セシウムやヨウ素への展開

放射性セシウムや放射性ヨウ素の処理・処分は、福島第一原発事故や放射性廃棄物の地層処分において重要な課題である。そこで4.2のSrと同様の検討を行った。Csでは、過飽和度に対しては、Srと同様に回収率が減少する傾向がみられた。共存イオンについては、 La^{3+} 、 NH_4^+ 、 Cu^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} などについて調べたが、いずれも有意な回収率の増加は見込めなかった。また、回収率は25%以下であり、セシウムの除去法としてバライト共沈法はあまり有効ではないことが分かった。ヨウ素(ヨウ化物イオン)では、過飽和度に対する依存性は明確な傾向を示さないが、共存イオンとして Bi^{3+} を添加した場合には、回収率の微増がみられた。しかし、回収率そのものは20%程度であった。ただし、ヨウ化物については、簡便な回収法が依然十分に開発されていないことを考えると、本法のヨウ化物への適用については、今後さらに検討していくべき余地は残されている。

4.4. 量子化学計算による共沈化学種の安定性の検討

バライト中のバリウムイオン(Ba^{2+})を他のイオンと置換した時の構造変化やエネルギー変化を調べるために密度汎関数法(DFT)による量子化学計算を行った。微量元素が取り込まれた時の構造変化を調べるために、アルカリ土類金属イオンの水和構造モデルおよびバライト結晶構造モデルの中心の Ba^{2+} イオンを種々のアルカリ土類金属イオン(M^{2+})に置換して構造最適化を行った(図7)。アルカリ土類金属イオンの取り込まれやすさは、以下のようなイオンの置換反応を考えると、



Ba^{2+} と置換する金属イオン M^{2+} の水和されている状態(Ba^{2+}_{aq} , M^{2+}_{aq})とそれぞれのイオンがバライト結晶構造中にある状態 (Ba^{2+}_{barite} , M^{2+}_{barite}) の安定性の違いとして表される。この時の置換反応のエネルギー [$\Delta E_{subst}(M^{2+})$]は、それぞれの状態のエネルギーを用いて以下の様に表される。

$$\Delta E_{subst}(M^{2+}) = E(Ba^{2+}_{aq}) + E(M^{2+}_{barite}) - [E(M^{2+}_{aq}) + E(Ba^{2+}_{barite})]$$

従って、 ΔE_{subst} が負に大きいほど Ba^{2+} に比べて M^{2+} がバライト中に取り込まれやすく、正に大きいほど取り込まれにくいことを示している。上記で述べた水和モデルとバライト結晶構造モデルを用いて ΔE_{subst} を計算した。Sr は -7.3 kcal/molと負の値をとり、比較的置換反応が起こりやすく、Ca および Mg は 15.6 kcal/mol および 66.7 kcal/mol と正の値をとり、置換反応が起こりにくいことを示している。また、Ca と Mg を比較すると Mg の方が非常に取り込まれにくいことがわかる。この傾向は、今回の実験結果と整合的である。また、Ra について同様の計算を行うと $\Delta E_{subst} = 1.0$ kcal/mol と僅かに不安定であるが、Ba と同程度に置換されることが示唆された。このように、本研究のモデル計算によって、陽イオンのバライトへの取り込まれ易さを予測できる可能性があり、特に取り扱いの難しい放射性核種の挙動を調べる上で有効である。

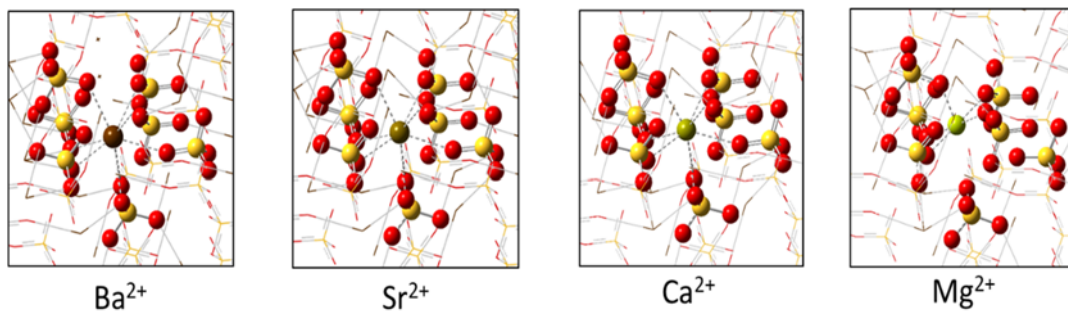


図7. バライト中の置換イオンの構造。構造最適化した中心の置換イオンと硫酸イオンを棒球モデルで示した。

4.5. バライト共沈法の実際

ここまでの検討から、バライト共沈法が陽イオンおよび陰イオンの除去に有効であることが分かった。特に陽イオンと陰イオンの双方について、pHと $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比が重要な役割を担っていることが判明した。一方、 Ca^{2+} による歪み効果は、科学的には非常に興味深い、実際の系に応用する場合には調整が容易ではない。そのため、pHと $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比に着目した手法の最適化を行うと共に、これらのパラメータの中で、放射性核種・有害元素がどういった条件で回収できるかを網羅的に調査し、その調査結果から陽イオン及び陰イオンの形態など様々な形態をとる元素の同時回収を目的として、その条件を探索した。特にこの条件検討において、硫酸

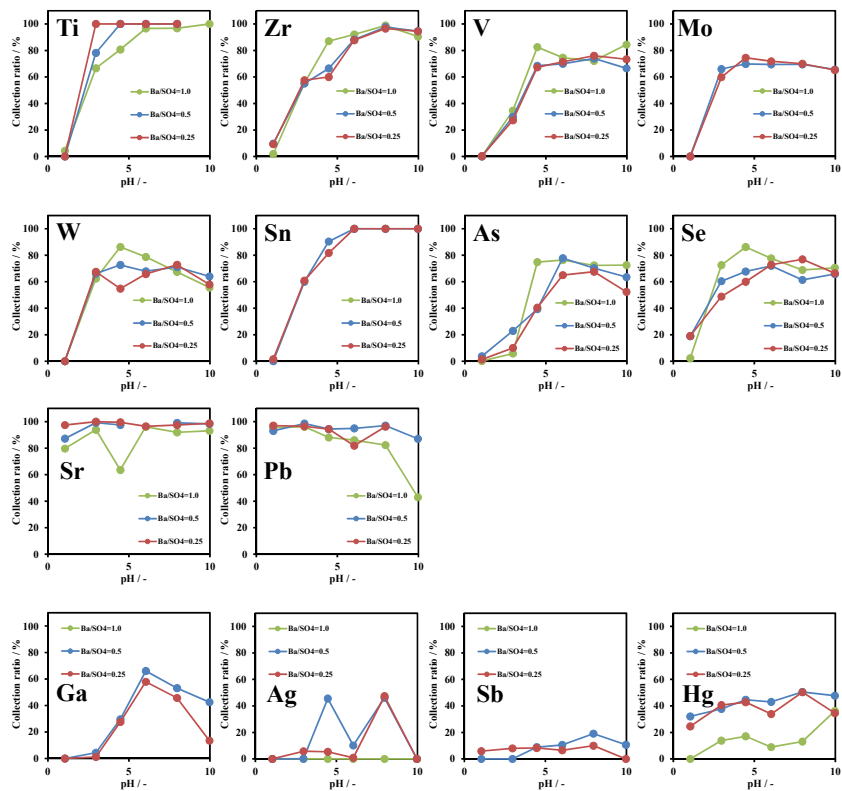


図8. 第二段階における回収率とpH、硫酸バリウム沈殿形成時の $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 依存性 ($[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}] = 1.0$ (緑)、0.5 (青)、0.25 (赤))。

バリウム以外のBa化合物は有害物質であるため、バライト共沈法では、処理後に溶存Baを液相中に残してはならないことに留意する必要がある。そのため、Baが残存しない条件での除去条件の検討も行った。

最終的には、共沈反応をまず $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.4$ の条件で行い（第一段階）、第二段階として $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0, 0.5, 0.25$ になるように硫酸ナトリウムを添加したときに、第一段階で共沈した元素を捕捉させたまま、第二段階でさらに他の元素（陽イオン）を共沈させられるかどうかの実験を行い、各元素ごとにどのような傾向を示すのかを調べた。なお、反応を $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.4$ の条件から始めるのは、劇物である Ba^{2+} が溶液中に残存する条件でまず実験をし、その後硫酸イオンを添加することで、 Ba^{2+} を溶液中に残さないようにするためである。また、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1より小さければ、 Ba^{2+} の残存量は1 ppm以下であることは確認済みである。

まず一段階反応では、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりも高い場合に回収できた元素(Ti, Zr, V, Mo, W, Sn, As, Se)、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりも低い場合に回収できた元素(Sr, Pb)、一部が共沈した元素(Ga, Sb, Ag, Hg)に分類できることが分かった。次に第二段階における回収率とpH、バライト沈殿形成時の $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ の関係を調べた(図8)。また、第一段階($[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.4$)の回収率と、第二段階での回収率($[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1$ or 0.5)の比較を図9に示した。図8より、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりも高い場合に回収できた元素 Ti, Zr, V, Mo, W, Sn, As, Se の回収率は、第二段階において第一段階時よりも下がりはしたが、第一段階で $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ が1よりも低い場合の回収率よりも高い回収率が得られた。また、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりも低い場合に回収できた元素(Sr, Pb)は、一段階目が $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりも高い条件でも二段階目で $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比を1よりも低い条件に変えることで、一段階反応の時と同程度の回収率が得られた。一段階目の反応では、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりも高い条件であるため、先にオキソ酸陰イオンのような形態をとる元素が SO_4^{2-} と置換されてバライト沈殿中に取り込まれる。二段階目で過剰の Ba^{2+} は、加えられた SO_4^{2-} と反応するが、この時の沈殿形成の条件は、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ が1よりも低い条件になる。そのため、バライトの Ba^{2+} の一部と陽イオンの形態をとるイオンとが置換され、結果的に両方を同時に除去できたと考えられる。この結果より、水溶液中で、陽イオンの形態やオキソ酸陰イオンの形態、八面体構造の $\text{M}(\text{OH})_6$ の形態などの異なるイオン形態の元素を一連の二段階処理によって回収できることが分かった。

より具体的には図9に示すように、一段階目に比べて二段階目の反応中に、溶液中で陰イオンをとるMo, W, As, Seは、回収率がやや低下した。これは新たに加えた過剰の SO_4^{2-} により、バライト中のこれらの元素の一部が溶出したためと考えられる。しかし、その溶出率の低下はおおよそ20%以下であり、ある程度の回収率は維持していることが分かる。

一方、Sr, Pb, Gaなどの陽イオンでは、二段階目でも回収率が増加した。これは、過剰の SO_4^{2-} の添加により、新たにバライトが生成し、そこにこれら陽イオンが取り込まれたためである(上記)。なお、これらの傾向は、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1, 0.5, 0.25$ の3つの系において大きな変化はなかった。従って、第二段階で硫酸イオンを加えることで Ba^{2+} の残存量を抑えつつ、オキソ酸陰イオンの回収率を高いまま保ち、その再溶出も最小限に抑えられることが分かった。

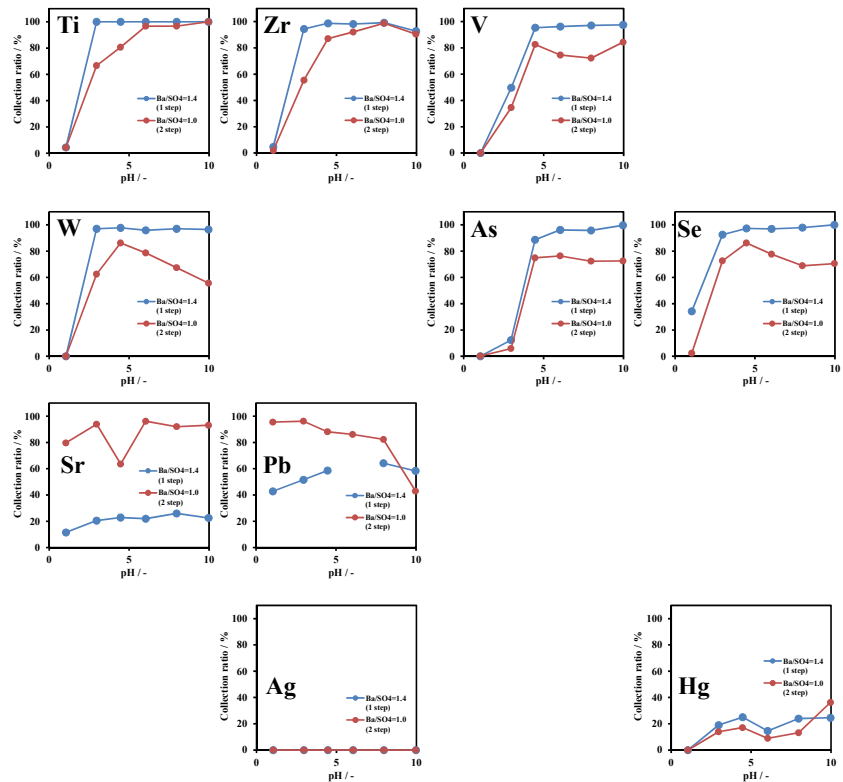


図9. 第一段階 ($[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.4$ (青))の回収率と、第二段階での回収率 ($[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1$ (赤))の比較。

様々なイオンに対して、上記の方法を用いた網羅的な除去挙動の調査の結果（表1、図8、9）から、Sr、Se以外に、ヒ素、モリブデン、タングステン、バナジウム、鉛、ビスマスなどの効率的な除去が本法で可能であることが分かった。

4.6. ジオポリマーによる固定化の検討

4.6.1. バライト-ジオポリマー固化体の調製

バライト共沈によって種々の元素を除去した際、その沈殿の処理が問題となる。捕捉した放射性核種は、バライトが水および酸、塩基に対して難溶性を示すことから溶出の可能性は極めて低いと考えられる。しかしながら、地層処分を考えた際に表面積が大きいと、その分、溶出やバライト自体の化学変化につながる可能性がある。そのため、バライトを含むセメント固化体やジオポリマー固化体を作製し、表面の地下水などへの露出を防ぐ必要がある。

固化体は溶出を抑制する効果もあり、地層処分には欠かせない処理法である。そのため、放射性核種などの多元素を除去後のバライト沈殿の処理法として、セメント・ジオポリマー固化をし、更なる溶出抑制を施した処理方法を提案することを考えた。以下に、バライトを含むセメント・ジオポリマー固化の作成結果とその圧縮強度について示す。

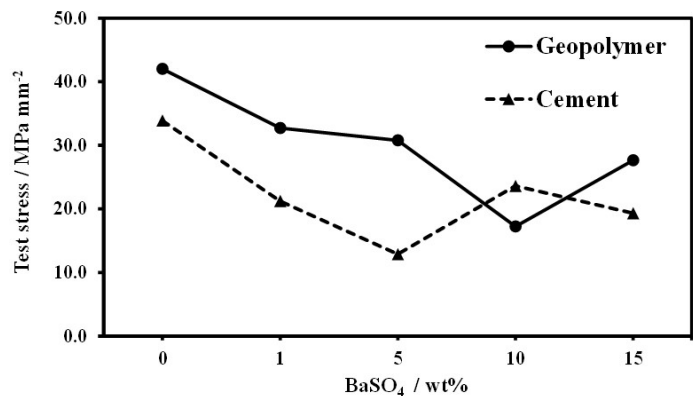


図10. バライトを含むセメント・ジオポリマー固化体の強度試験。

ジオポリマーとして用いるメタカオリナイトは、乾式カオリン（竹原化学 RC-1）を700 °C で 10 時間加熱して作製した。作製した縦長の円柱状固化体に対して縦方向から圧力をかけていき、固化体が破断した圧力を耐久強度として評価した。図10にバライトを含むセメント・ジオポリマー固化体の強度試験の結果を示す。沈殿の量が増えるごとに圧縮強度は低下した。これは、セメントやケイ酸ナトリウムとケイ酸塩鉱物が固化する際に反応しないバライトの割合が増加したと考えられる。固化体を地層処分する際に必要な廃棄体の圧縮強度は、試験応力 1.49 MPa mm²より高くなければならぬと定められているが、バライトが 0-15% 含まれていても、圧縮強度試験の試験応力は大きく上回るため、15% 程であれば放射性核種を捕捉したバライト沈殿を加えた固化体を廃棄しても、安全上問題ないと考えられる。

4.6.2. バライトを含むジオポリマー固化体の親和性調査

バライトを含む固化体は、圧縮強度試験では、廃棄の基準を上回り安全上問題ない結果が得られたが、実際には固化体の内部の微細空隙などの状況を正確に把握しないと、地下水の流入の可能性などがあり、安全であるとは言い切れない。そこでバライトがジオポリマー固化体に含まれる場合の固化体との親和性の調査を行うことにした。

バライト粒子とジオポリマーとが十分な親和性を持ち、その境界面に空隙などが無いことを示すために、X線CT分析を行った。その結果、ジオポリマー固化体内部に数ミクロンのレベルでの空隙は見受けられず、密に充填された状態になっていることがわかった。このことより、バライト粒子とジオポリマーには、十分に親和性があるといえ、外部との接触面積が小さいこと及び上に示した圧縮強度試験の結果と合わせて、バライトを含むジオポリマー固化体を地層中に廃棄する際の安全性は十分であるといえる。

4.7. 炭酸イオンおよび硫酸還元環境下でのバライトの安定性

その他の検討として、炭酸イオンおよび硫酸還元環境下でのバライトの安定性を調べた。硫酸イオンが硫化物に変化してバライトが溶出する可能性を熱力学的に検討した結果を図11に示した。Baがない系（左上）では、例えば pH = 7 では、Eh = -0.2 V 程度の時に、硫酸イオン種は硫化水素種に変化してしまう。しかし、Baが存在した場合（右上）、そのような変化が起こる条件は pH = 7 程度で Eh = -0.4 V 程度の超還元状態となる。実際にこのような環

境は、地層中でも殆ど存在し得ないと考えられるため、硫酸還元による影響でバライトが溶出することは殆どないと期待される。

また炭酸イオンと硫酸イオンの濃度比 $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1の場合(右上)、バライトは $\text{pH} = 3.5$ 以下で重炭酸イオンとの錯体として溶出する可能性がある。また $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が10の場合(右下)では、 $\text{pH} = 4.2$ 以下で同様の反応が起きる可能性がある。しかし、この計算は共存する CO_2 濃度が大気平衡よりも

大きく上回っていること、また地下環境では pH は通常アルカリ性であることから、このような反応でバライトが溶出する可能性は低いと期待される。そのため、バライトの地下環境での溶解は起きないと期待され、放射性核種を捕捉する媒体として十分な性質をもつといえる。ただし、炭酸イオンを多く含むセメントの場合、局所的に高濃度の炭酸イオンが生成する懸念があるため、バライトを固化して地下に埋設する場合、セメント固化ではなく、ジオポリマーによる固化との組み合わせが重要になると考えられる。

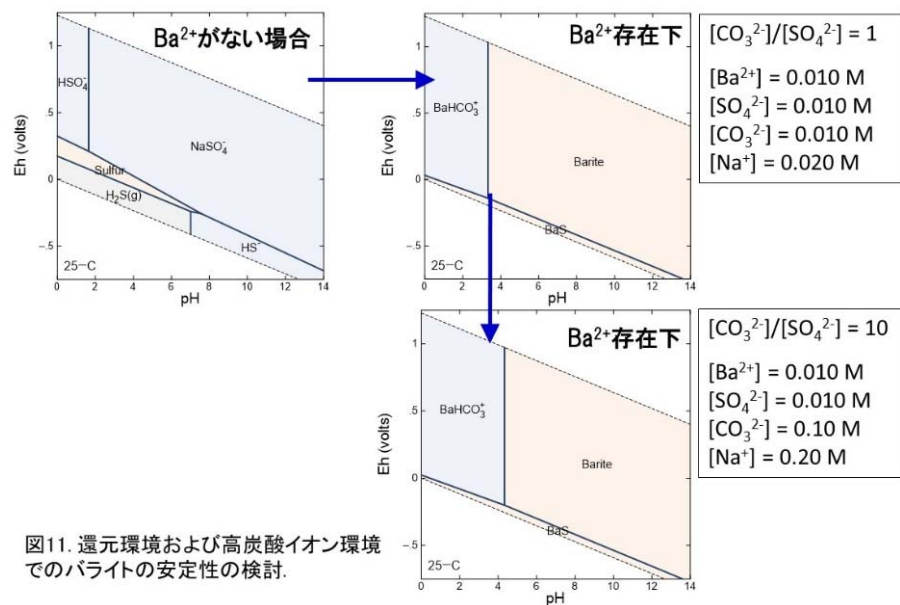


図11. 還元環境および高炭酸イオン環境でのバライトの安定性の検討。

4.8. バライト共沈法の実験的な手法の提案と製品化への取り組み

バライト共沈法は、一般的に利用する場合、以下のような方法が推奨される。まず、処理剤の仕様として、塩化バリウムと硫酸ナトリウム混合させた資材とすることで、塩化バリウムが存在することによる劇物指定を受けない。資材の配合は、4.5節で検討した通り、目的によって異なる。

処理方法として、以下が推奨される。

- (1) 処理剤を必要量計量。
- (2) 試料水中に処理材を添加して30分間ほど良く攪拌する。
- (3) 24時間以上室温で静置した後、ミリポアフィルターでろ過を行い、バライトを回収する。
- (4) なお、陰イオンを対象とする場合には、塩化バリウムと硫酸ナトリウムの混合比をかえた2つの処理剤が必要になり、2つの添加の時間間隔を1時間程度設けるのがよい。

現在、このような処理剤の製品化について、日鉄住金セメント(株)、堺化学(株)と共同で計画している。特に放射性ストロンチウムの除去においては、本バライト共沈法よりも優れた方法は少ないと考えられ、今後精力的に展開し、行政にも検討いただけるよう活動したいと考えている。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

バライト(硫酸バリウム)は、水への溶解度が非常に低く、広い pH ・酸化還元状態(Eh)・温度・圧力で安定であり、強酸にも侵されない物質である。また、多形をもたず、変質・再溶解が起きない上に、密度が高くて沈降しやすいため、共沈法において分離が容易である上、放射線に対する遮蔽効果も期待できる。このように、共沈による元素の回収・除去に適したバライトであるが、放射性核種の除去に応用された例は、近年のラジウム(Ra)への適用を除くと殆どない。そこで本研究では、このバライトによる共沈法を様々な放射性核種や有害元素に適用することを目指して、基礎的な共沈機構の解明、共沈による除去法の最適化、実際の適用にあたっての課題解決(単独では劇物である Ba^{2+} を溶液中に残さない方策)などを通じて、バライト共沈を用いた放射性核種の除去および固定化に関する研究を進めた。

まず、様々なイオンのバライトへの取り込み(分配係数 K_d や除去率(=回収率)で評価)を調べ、イオン半径に

対する依存性を見出し、陽イオンではBa²⁺に類似したイオン半径を持つイオン、陰イオンでは硫酸イオンに類似したサイズ・形態を持つイオンで、分配係数K_dが大きくなることを見出した。この傾向に基づき、バライト共沈は、放射性核種として重要なストロンチウム(Sr²⁺)やセレン(Se; 亜セレン酸、セレン酸)の除去に有効であることが示された。EXAFS法や量子化学計算を用いた構造解析・安定化エネルギーの検討からも、SrやSeの取り込みがBaやSの置換で生じていることを明らかにした。実際にこうした固溶体が生成していることを示したことは、一度共沈した後でこれらのイオンの再溶出が起きにくいことを示す。同様にセシウム(Cs)やヨウ素についても検討を行ったが、上記のイオン半径への依存性から予想される通り、これらのイオンに対するK_dは、大きくはなかった。ただ、以下に述べるパラメータの最適化により、CsなどのK_dの向上はある程度可能であった。

次に、主にSrとSeを対象に、pH、過飽和度、イオン強度、共存イオン(主にCa²⁺)濃度、初期の[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]比などを最適化することにより、当初の実験条件よりも850-9000倍のK_dを得ることに成功した。特筆すべき点として、バライト共沈は、他の方法に比べてイオン強度に対する依存性が小さく、高イオン強度下でもK_dの低下がみられないため、海水への適用が容易である点が挙げられる。また、特にCa²⁺を添加した場合に、バライトの格子が歪むことで、Se化学種の中でも硫酸イオンとイオン形状が異なり不適な亜セレン酸(SeO₃²⁻)のK_dが著しく増加した点は、科学的にも新しい発見である。さらにCaを置換したバライトを合成した場合、後から添加したSrがイオン交換によりCa置換バライトにイオン交換(Caと交換)されることも見出し、これも科学的に新しい発見であった。以上のうち、調整が容易なpHと[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]比に着目して条件を最適化した結果、海水中の放射性Srをバライト法で完全に除去できることを見出した(海水100 mLに対してバライト50 mg程度の割合で可能)。またバライトでは一度取り込まれた後に、目的元素の溶出はほぼ無視できる点も重要である。

このようなバライト共沈法であるが、1点だけ、硫酸バリウム以外のBa化合物は劇物に指定されているという短所がある。処理剤の作成においては、塩化バリウムと硫酸ナトリウムを混合した混合物を処理剤とすることで、劇物の指定はうけない。そのため、残る問題は、共沈を行った溶液中にBaが残存してはいけないという点である。上記の[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]比の点からは、この比が1より小さければ、Ba²⁺の残存量は1 ppm以下であることを確認した。この点に着目した網羅的な研究から、[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]=1は、陽イオンの除去には十分であるが、亜セレン酸、セレン酸などの陰イオンの除去には、[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]=1.4の条件が必要であることが分かった。そこで、処理剤を2段階に添加する方法を確立した。まず[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]=1.4の条件で共沈を行った後で、硫酸ナトリウムを追加で添加し[Ba²⁺]/[SO₄²⁻] < 1にする2段階の共沈操作を行うと、陽イオンと陰イオンのいずれも除去できた。このような2段階処理法を用いれば、様々な陽イオンと陰イオン(例:ヒ素、モリブデン、タングステン、バナジウム、鉛、ビスマスなど)の除去が、二段階処理による一連の作業で行えることが分かった。

バライトが安定で再溶解しないことを活かして、バライトをそのまま地層処分に用いることも有望な案である。現在用いられている共沈剤である水酸化鉄や炭酸カルシウムでは、いったん共沈して除去したイオンを再溶解させてから、再度地層処分のための処理を行う。もしバライトをそのまま固化体と混合し地層処分に用いることができれば、余分な工程を経る必要がなく、効率化が図れる。ただし、バライトは高濃度の炭酸イオンが存在する場合に溶解する可能性がある。また深地層の還元環境におかれ硫酸イオンが還元された場合にも、溶解する可能性がある。これらは熱力学計算により生じる可能性が低いことを本研究で示すと共に、バライトを固化する物質として、炭酸イオンを含むセメントではなく、カオリナイトを主体とするジオポリマーを利用することを提案する。バライトとジオポリマーについては、圧縮試験やX線CT分析から、十分な親和性があり空隙構造が存在しないことを確かめた。以上のことから、放射性核種を捕捉したバライトをジオポリマーにより固化してそのまま地層処分する手法は、今後有望になることが期待される。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

バライト共沈法は、放射性核種やその他の有害元素の除去剤として極めて有望な性能を保持すると

共に、地層処分にもそのまま用いられる可能性があるという特性を併せ持つ。このような処理剤は他に例がなく、福島第一原発の汚染水のみならず、今後日本が半永久的に抱える放射性廃棄物の地層処分に係る基礎技術として、バライト共沈を用いた手法の採用・開発が大いに期待される。

こうした点に鑑み、我々は既に製品化について、日鉄住金セメント㈱、堺化学㈱と共同で推進しており、製品化した場合の製品価格の見積もりなども行っている。特に放射性ストロンチウムの除去においては、現状では本バライト共沈法に優る方法は少ないと考えられ、今後精力的に展開し、行政にも検討いただけるよう活動したいと考えている。

また本研究のような取り組みを背景にして、高橋は日本学術会議の放射性核種による汚染に係る環境浄化の基礎科学に関する委員会に特任連携会員として参画し、2017年の提言「放射性核種汚染の環境浄化に関する国際共同基礎研究の推進」の策定に貢献した。今後こうした提言が活かされて、放射性核種汚染の環境浄化の研究が活発に行われると共に、その成果が行政に活用されることを期待する。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) K. TOKUNAGA and Y. TAKAHASHI: Environmental Science & Technology, 51(16), 9194–9201 (2017), Effective removal of selenite and selenate ions from aqueous solution by barite.
- 2) K. TOKUNAGA, N. KOZAI, and Y. TAKAHASHI: Journal of Hazardous Materials, 359, 307-315 (2018), A new technique for removing strontium from seawater by coprecipitation with barite.
- 3) K. FUKUSHI, S. MIYASHITA, T. KASAMA, Y. TAKAHASHI, and S. MORODOME: Journal of Hazardous Materials, 371, 370-380(2019), Superior removal of selenite by periclase during transformation to brucite under high-pH conditions.

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 徳永紘平、高橋嘉夫、香西直文：2018日本放射化学会年会・第62回放射化学討論会（2018）
「バライト (BaSO₄)を用いた放射性核種の効果的な処理法の開発」
- 2) 徳永紘平、高橋嘉夫、香西直文：2018年度日本地球化学会第65回年会（2018）
「バライト (BaSO₄) への共沈反応を用いた放射性核種の効果的な処理法の確立」
- 3) 徳永紘平、高橋嘉夫、香西直文：2017年度日本地球化学会第64回年会（2017）
「バライト (BaSO₄) への共沈反応を用いた有害元素の効果的な除去法の確立」
- 4) 大石徹、高橋嘉夫、徳永紘平:第7回 環境放射能除染研究発表会
「バリウム系放射性ストロンチウム処理資材」
- 5) 徳永紘平、香西直文、高橋嘉夫、小原義之：日本鉱業協会（2018）
「バライト(BaSO₄)を用いた放射性核種の効果的な処理方法の確立」
- 6) K. TOKUNAGA, Y. TAKAHASHI, and N. KOZAI: American Chemical Society Spring 2019 National Meeting & Exposition, Orlando, USA, 2019
「A New technique for removing oxyanions from aqueous solution by coprecipitated with barite」

7. 研究者略歴

研究代表者

高橋 嘉夫

東京大学理学部卒業、博士(理学)、現在、国立大学法人東京大学大学院理学系研究科教授

II. 成果の詳細

II-1 バライト共沈を用いた放射性核種の除去および固定化に関する研究

国立大学法人東京大学

大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

高橋 嘉夫

〈研究協力者〉 徳永紘平（日本原子力研究開発機構）（平成29～30年度）

平成29～30年度累計予算額：30,032千円

（うち平成29年度：15,401千円、平成30年度：14,631千円）

累計予算額は、間接経費を含む。

〔要旨〕

バライト（硫酸バリウム）は、水への溶解度が非常に低く、強酸にも侵されず、広い pH・酸化還元状態（Eh）・温度・圧力で安定な物質である。また、多形をもたず、変質・再溶解が起きない上に、密度が高く沈降しやすいため、共沈法において分離が容易であり、放射線に対する遮蔽効果も期待できる。そのため、バライトは放射性核種の除去を共沈で除くのに適した物質であるが、放射性核種の除去に応用された例は、近年のラジウム（Ra）への適用を除くと少ない。そこで本研究では、このバライトによる共沈法を様々な放射性核種や有害元素に適用することを目指して、基礎的な共沈機構の解明、共沈による除去法の最適化、実際の適用にあたっての課題解決（単独では劇物である Ba^{2+} を溶液中に残さない方策）などを進め、バライト共沈を用いた放射性核種の除去に関する研究を行った。そのため、このバライト共沈法は、福島第一原発の汚染水問題や放射性廃棄物の地層処分などを解決する上で有効と考えられる。さらに、その高い安定性からバライトをそのまま地層処分に用いることも可能であると予想されるため、ジオポリマーによる固化により固化体を作成する方法についても検討した。また本研究では、(i)放射光 X 線吸収微細構造法（XAFS 法）を用いた元素の共沈機構の解明、(ii)分子レベルでの現象の理解に貢献する量子化学計算の適用、(iii)放射光 X 線マイクロ CT を用いたジオポリマー固化体の間隙構造やバライトの分散状態の把握など、最先端の手法を用いたバライト共沈法のメカニズム解明を進めながら、実際の技術開発を展開した。そして、多種イオンのバライトへの共沈現象における様々な基礎的パラメータへの依存性を明らかにし、それに基づいて効率的な共沈条件を確立した。これらに基づいて、バライト共沈法による様々な放射性核種・有害元素の除去・処理方法を提案した。

まず、様々なイオンの分配係数 K_d を実験値に求めて、6配位のイオン半径に対してプロットした。その結果、 Ba^{2+} のイオン半径に近い大きさを持つイオンで K_d が大きくなる傾向がみられた。特にカルサイトに比べてバライト法で K_d が著しく増加する Sr^{2+} は、移動性・易動性が高く、放射性核種を持つ元素であり、その処理にバライト共沈法は非常に有効であるといえる。また EXAFS 法から、取り込まれた Sr^{2+} の局所構造は、硫酸バリウム中の Ba^{2+} のそれと類似し、 Sr^{2+} がバライト中の Ba^{2+} サイトを置換していることが分かった。同様にセレン（セレン酸）の場合、バライト中の硫酸イオンを置換することが示され、共沈現象による除去であることが分かる。対象イオンがより小さいと、結晶格子内の歪みが大きくなり、取り込まれたイオンの安定性は低下すると考えられるため、上記のようなイオン半径依存性を示すと解釈できる。これらの傾向は、量子化学計算から推定した安定化エネルギーの計算からも支持され、バライト法が有効なイオンを特定する上で重要である。

Sr や Se（亜セレン酸、セレン酸）について、様々な条件下で K_d の変化を調べた。特に pH、過飽和度、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比、カルシウムイオンの添加などにより、 K_d が大きく増加することが分かった。結果的に、元々硫酸イオンを多量に含む海水に本法を適用した場合、海水中の Sr を 99% 以上除去できた。またセレンについても、海水からセレン酸を除去する条件を特定した。

また、上記パラメータのうち $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比は、 Ba^{2+} と SO_4^{2-} がそれぞれ陽イオンと陰イオンの取り込みにおける競争相手となるため、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比が小さくなると Sr^{2+} などの陽イオンが共沈し易くなり、大きくなるとセレン酸などの陰イオンが共沈し易くなることが分かった。 $[Ca^{2+}]$ については、特に亜セレン酸の場合に $[Ca^{2+}]$ の増加と共に取り込まれやすくなった。これはCa添加でバライトの構造が歪んだため、硫酸イオンと本来置換しにくい亜セレン酸の取り込みが増加したと考えられる。また Sr^{2+} では、一旦Ca共存下で合成したバライトを合成し、得られたCa部分置換バライトに対して強く吸着することが分かり、その際、溶液中には Ca^{2+} が放出された。これは、バライト中のCa保持サイトがSrのイオン交換反応を引き起こすためと考えられる。こうした歪みの効果やCa部分置換バライトのイオン交換反応は、科学的に新しい知見である。

実際にバライト系処理材を作成してバライト共沈法を一般に応用する場合、バリウム化合物（ただしバライトを除く）が劇物に指定されていることに注意を要する。そのため、用いる処理剤が劇物の指定を受けないことと、共沈処理後の溶液中に Ba^{2+} が残らない必要がある。また、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比が1を越えなければ、 Ba^{2+} の残存量は1 ppm以下であることも確認した。しかし、Srを効率的に除去する上で有効な陰イオン過剰の条件ではSeなどの陰イオンの除去は困難であり、Seの十分な除去を可能にするために $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比を増加させると、残存 Ba^{2+} 濃度が増加するという問題が生じた。そこで、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]=1.4$ でSeを除去後に、硫酸ナトリウムを添加して $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]=0.5$ にすると、一部のSeの再溶出はあるものの、60%以上のSeは除去でき、Srはほぼ100%除去できることが分かった。この場合、処理剤としては $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ と無水 Na_2SO_4 の混合物（7:3）を添加・共沈後、追加で無害な無水 Na_2SO_4 を必要量添加すればよく、一般に利用できるに十分な簡便さを備えているといえる。様々なイオンにこれらの処理材を用いた除去・処理を試行したところ、Sr、Se以外に、ヒ素、モリブデン、タングステン、バナジウム、鉛、ビスマスなどの効率的な除去が可能になった。

バライトの利点は、非常に溶解しにくいいため、一旦除去した有害元素をそのまま地層処分に用いることができる点にある。ただし、高濃度の炭酸イオンの存在下ではバライトが溶解する可能性があるため、セメント固化よりもジオポリマー固化が有効である。ここでバライト-ジオポリマー混合物を作成した結果、十分によく混合し間隙構造も見られないことを確認すると共に、強度試験でも十分な性能を発揮した。また、熱力学計算により、バライトが還元的で炭酸イオン濃度が高い地下環境でも十分に安定であることも分かった。そのため、バライト共沈で除去した放射性核種や有害元素は、ジオポリマー固化体の地層処分が有効と考えられる。

本研究ではさらに、このような特徴を持つバライト共沈法を様々な分野で利用して頂くために、その製品化を日鉄住金セメント(株)、堺化学(株)と共同で推進しており、製品化された場合の製品価格の見積もりなども行った。特に放射性ストロンチウムの除去においては、本バライト共沈法よりも優れた方法はないと考えられ、その広範な利用が期待される。

[キーワード]

バライト、共沈、放射性核種、除去、メカニズム解明、製品化

1. はじめに

2011年3月11日の東日本大震災に伴って発生した高さ20 mにも及ぶ津波による影響で、福島第一原子力発電所（FDNPP）事故が発生した。この事故により約520 PBqもの放射性物質が環境へと放出され^{1,2)}、それらが環境中に移行した。また、原子力発電所内の炉心冷却に用いられた冷却水にも放射性物質が含まれ、放射性物質を含む汚染水が問題となっている²⁾。事故から約8年が経過した現在でも約20%の汚染水が完全な処理が完了しておらず、放射性物質を含む汚染水の早急な処理が求められる。また、FDNPPの廃炉に至るまでの約30年間、汚染水は出続けると考えられ、長期的な処理が必要である。

東京電力ホールディングス株式会社（TEPCO）は、FDNPP事故以降に発生した汚染水を処理し、その中に存在する放射性核種や有害元素を分離・除去するために、セシウム吸着装置（KURION）、第二セシ

ウム吸着装置 (SARRY)、逆浸透膜装置、多核種除去設備 (ALPS)、モバイル型ストロンチウム除去設備、第二モバイル型ストロンチウム除去設備などを用いている^{3,4)}。この ALPS では、汚染水中に存在する放射性核種および重金属元素を除去するために、鉄共沈施設、炭酸塩共沈施設、14 塔もの吸着塔施設を用いている。処理する汚染水の pH のコントロールや吸着塔通水前のコンディショニングが上記のような共沈施設で処理する場合に必要であり、制御が複雑な多段階の処理施設となっている。

ALPS など汚染水中から水酸化鉄や炭酸塩による共沈で取り除かれた放射性核種や有害元素の多くは、スラリーと呼ばれる沈殿物に濃縮される。このスラリーは、最終的に行われる地層処分に使われる固化体作成のために再溶解後に再処理されるが、スラリー自体が直接埋め立てられることはない。これは、低 pH 条件では共沈率が減少することや、低pH・還元環境では水酸化鉄や炭酸塩の沈殿が溶解してしまうことで、沈殿中に補足した放射性核種が容易に溶出するといったデメリットが存在するためであり、地層処分には不向きである。そのため、高性能容器に入れられ貯蔵施設で一定濃度に減少するまで保管される⁵⁾。また、ALPS で用いられている共沈処理では、FDNPP 事故で大量に放出されたストロンチウム-90 (⁹⁰Sr; 半減期: 28.8年) の除去が困難という欠点もある。他に、放射性廃棄物において重要なセレン-79 (⁷⁹Sr; 半減期: 6.5万年) も、容易に溶け易く共沈されにくく、易動性で半減期も長い。そのため、環境中での移行まで考慮した場合、その環境への影響が強く懸念される元素 (核種) である⁶⁾。そのため、これらの元素に対する効果的な除去法の開発が必要である。また、これらの放射性核種は、人類が抱える最重要課題の1つである原子力発電で生じる放射性廃棄物の安全な処理処分においても重要な核種である。さらに、より一般的な有害元素にまで対象を広げれば、様々なイオンについて、除去法が確立できていないイオンが多くある。

このように、有害元素の除去、特にFDNPPでの放射性核種の除去に用いている現行法は、汚染水の処理から処分までを考えた場合、非常に複雑な操作が必要になっている。そのため、汚染水処理を行い、なおかつその後の処分まで考えた手法として、より効率的で簡便な処理法の開発が必要である。そこ本研究では、硫酸バリウム (バライト; BaSO₄) 共沈法に着目した。この方法では、Ba²⁺ が大きなイオン半径を持つため、様々な種類のイオンを安定に取り込むことが可能であり、例えば一度の処理で完全な除去が困難な核種の一つである Sr を効率的に共沈することができると期待される。また、バライトは、水への溶解度が非常に小さく、酸に対しても難溶性であり、自然界で長期間安定に存在する鉱物であるため、埋め立て後、捕捉した元素の再溶出の懸念が小さい。そのため、バライト共沈処理した後のスラリーは、そのまま地層処分に用いられると考えられる。

以上をまとめると、この方法で用いるバライトは、(i) 難溶性の塩である、(ii) 多形をもたない、(iii) 幅広い温度圧力条件で安定、(iv) 密度が大きいため、溶液中ですぐに沈降するため分離がしやすい、などのような利点を持つため、放射性元素などの有害元素を捕捉・除去するうえで理想的な物質であると考えられる。そこで本研究では、ALPS で処理しきれない放射性核種や有害元素の除去、及び除去後の簡便な操作による処分法の候補として、バライト共沈法の開発を行った。特に、FDNPP 事故で放出された Sr や、放射性廃棄物処分などで重要な元素であるSeの同時除去と、それを含む沈殿を前処理なしで固化処理し安全に処分できる手法の開発を目指した。

2. 研究開発目的

水溶液中や水試料中に含まれる微量な元素は、共存する高濃度の元素を含む難溶性沈殿が形成し沈降する際に、その難溶性沈殿の表面に吸着もしくは内部に取り込まれ、沈殿と共に水溶液から分離されることが知られている。この微量元素の固相からの分離現象は、共沈 (coprecipitation) と呼ばれる。この共沈現象は、分離・分析などの前処理法として一般的である共沈法、イオン交換法、溶媒抽出法などの中では、大量な溶液からの目的元素の濃縮が可能で、所要時間の短さ、系統分離できる、などの利点があり、特に海水などからの微量元素や放射性核種の分離には頻りに用いられてきた。また、この共沈法では、対象元素が沈殿を構成する物質の分子構造の内部に取り込まれた場合、再溶出しにくいという特徴を持つ。

バライト法以外の共沈法:

共沈法の中では、水酸化鉄共沈法が最も一般的な手法であり、古くから放射性核種の化学分離や重金属・有害元素の除去、誘導結合プラズマ発光分析計 (ICP-AES)や誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) を用いた定量分析のための前処理として利用されるなど、様々な場面で広く用いられてきた⁷⁾。また水酸化鉄共沈法は、陰イオンについても有効という特徴も持つ。水酸化鉄共沈法の利点は、高 pH 条件下において非常に多くの種類の重金属元素を共沈によって沈降、回収できる点にある^{7,8)}。一方、欠点としては、陰イオンか陽イオンかによって共沈できる pH 条件が異なり、一般的に陽イオンは pH 10 程度の高い pH 条件での回収・除去が行われるが、陰イオン系は pH 3-4 程度の比較的低い pH 条件で回収が行われるため、同時除去が困難である。また、水酸化鉄(III)沈殿は、pH や酸化還元電位 (Eh) の変化によって容易に溶出する。特に放射性廃棄物の場合には、最終的に地層処分されると考えられ、多くの場合地層中は還元環境であるため、水酸化鉄をそのまま処分した場合、還元環境で水酸化鉄中の Fe(III) が Fe(II) に還元されて溶解し、水酸化鉄に共沈した元素も溶出する可能性がある。そのため、共沈後の水酸化鉄は、そのままでは地層処分には利用できない。

共沈法の中で、水酸化鉄共沈法と並んでよく用いられるのが、炭酸塩共沈法である。この方法も ALPS に採用されており、様々な陽イオンや陰イオンの回収のために用いられている。また炭酸塩 (CaCO_3) は、天然環境でも至るところに存在し、特に海洋においては主要な沈殿物である。そして、炭酸塩中の微量元素などは、炭酸塩沈殿時の周囲の環境を保持すると考えられるため、地球化学的にも多様な研究がなされている。例えば、炭酸塩は陰イオンの固定に比較的有効であり、ヒ酸イオンなども比較的少量に取り込まれる。しかし、水酸化鉄と同様に炭酸塩についても問題があり、pH が中性以上でないと沈殿しない一方で、pH が低い場合 ($\text{pH} < 4$)、炭酸塩は容易に溶解し、取り込まれた微量元素が溶出する。また加熱によっても CaCO_3 は脱炭酸により CaO に変化し、その際に微量元素が溶出する可能性がある。

このように、共沈に用いられる炭酸塩や水酸化鉄は、沈殿形成後の化学的安定性という点で難がある。もちろんある程度不安定であることは、その後の溶解操作で溶液化することで、取り込まれた(濃縮された)微量元素を元素ごとに分離できるので、溶解しやすいことは、必ずしもデメリットばかりではない。しかし、有害元素を除去し、直接地層処分に用いるという点では、これらの物質には問題があると考えられる。

本研究の対象： バライト共沈法

本研究では、バライトが持つ特異な性質、つまり多形を持たず、酸化還元状態 (Eh)、pH、温度・圧力の変化により分解することはないので、一旦取り込まれた元素を安定に保持するには非常に適した無機塩である、という点に着目している。この性質から、本研究では、バライトを用いた共沈法により、福島第一原子力発電事故や放射性廃棄物の処理・処分で問題となる比較的長寿命の放射性核種を持つ元素(ストロンチウム、セレン、ヨウ素など)やその他の重金属・有害元素の分離除去ができるかどうかを調べ、可能であれば、その除去法を確立することを目的とする。

こうしたバライト共沈法の特徴を以下に整理しておく。

- (i) バライト(重晶石: BaSO_4)は、地球上の様々な環境で沈殿している鉱物であり、様々な微量元素を結晶格子内に取り込み易い。そのため、過去の地球化学的環境の復元の指標にも利用できる⁹⁾。
- (ii) 特に、多形を持たず、広い Eh, pH, 温度範囲で沈殿する安定な鉱物である点が本研究では重要である。図1に天然環境を想定したバリウムの代表的な Eh-pH 図を示しており、バライトは pH が高く炭酸イオンを含む環境では、炭酸バリウム (BaCO_3) に変化する可能性があるが、それ以外の環境では安定である。強還元環境で硫酸イオンが還元する可能性もあるが、この図はバライトが非常に安定であるため、通常環境では還元によるバライトの溶解は起きないことを示唆している。
- (iii) バライトは、高い密度を持ち沈降しやすいので、共沈操作が容易であることや、放射性核種を対象とする場合には、(大量の沈殿を用いると)放射線の遮蔽効果があるといった点も指摘できる。

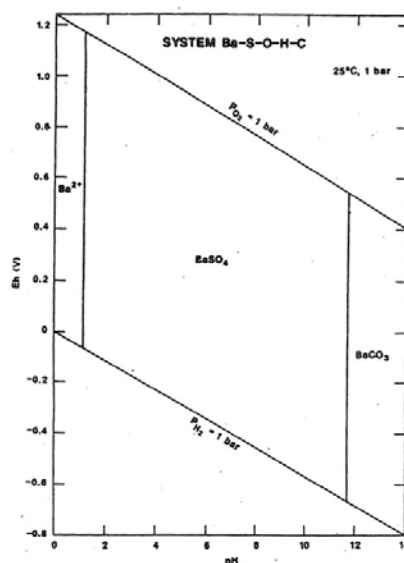


図1. バリウムの Eh-pH 図. Ba, 炭酸イオン、硫黄化学種の総濃度は 10^{-6} , 10^{-3} , and 10^{-3} M を仮定.

これらのことから、本研究では、バライト共沈法を用いた様々なイオンの除去法の開発と最適化を目的とする。バライト共沈法による放射性核種・有害元素の除去は、本研究が初めての試みではなく、バリウムと非常に性質が類似したラジウム¹⁰⁾や、希土類元素¹¹⁾ に対しては、共沈に関する研究が行われている。しかし、より多くの元素に対する応用はまだ十分でなく、今後さらに検討の余地がある。本研究では、対象元素として、主に福島第一原子力発電事故や放射性廃棄物の処理・処分で問題となる比較的長寿命の放射性核種を持つ元素(ストロンチウム、セレン、ヨウ素など)やその他の有害元素などの多くの元素を包括的に扱い、硫酸バリウム(バライト)共沈法による除去法の開発と最適化を進める。

こうして得られた様々な放射性核種を含むバライトは、バライトが非常に溶解しにくい安定な鉱物であるため、最終的にはそのまま地層処分することが想定できる。その際、従来の炭酸カルシウムを含むセメントによる固化ではなく、アルミノケイ酸塩を主体とするジオポリマーによる固化が望ましい。バライトは非常に安定な鉱物であるが、上述のように大量の炭酸イオンが存在した場合、炭酸バリウムに変質する可能性があるため、バライトをそのまま地層処分する場合、ジオポリマーによる固化が最適な処理方法であると考えられる。そのため、バライト共沈-ジオポリマー固化を用いた汚染水中の放射性核種の除去・処分の可能性についても、本研究で検討した。

また、本研究の特徴として、単に各元素のバライトへの共沈のしやすさを調べるだけでなく、その元素の局所構造を調べ、その安定性を議論するために、X線吸収微細構造(XAFS)法や量子化学計算などの最新の物質科学的検討も行った。

3. 研究開発方法

3.1. バライト共沈法と元素の分配実験

バライトと水の間の元素の分配に関する実験方法を右に示す(図2)。基本的には、硫酸ナトリウムと塩化バリウムの混合によりバライトを生成させ、その際、目的とする元素(イオン)を溶液中に添加しておき、バライトの沈殿生成後に、対象元素の固液分配を調べる。

本研究での基本的な実験系の例を以下に示す。まず27 mMの硫酸ナトリウム溶液と目的元素0.050 mMを含む溶液49 mLを出発溶液とする。この溶液のpHを少量のNaOHあるいはHCl溶液で調整した後、所定の濃度の塩化バリウム溶液1 mLを添加する。この時の濃度は、目的の

$[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比に応じて決める。その際、特記しない限り、過飽和度SI ($= \log([Ba^{2+}][SO_4^{2-}]/K_{sp})$; K_{sp} : 溶解度積)は4.2で固定した。室温で24時間振とう後ろ過をし、濾液は2wt.%硝酸で希釈をして、ICP質量分析計(Agilent 7700)で目的元素の濃度を測定する。回収した沈殿は、60°Cで4時間以上乾燥させた後で、10wt.%の炭酸ナトリウム溶液(質量比で沈殿の10倍の Na_2CO_3 を含むように調製)を加え、80°Cで4時間以上振とうする。その後、2wt.%硝酸で希釈をして、ICP質量分析計(Agilent, 7700)による濃度測定用試料とする。このうち、炭酸ナトリウム添加は、硫酸バリウムを炭酸バリウムに変換し、その後で硝酸で溶解するための工夫であり¹²⁾、殆どの酸に対して難溶性のバライトを簡便な方法で溶解する数少ない方法である。目的元素の固液分配を調べるには、固相側の濃度も測定する必要があり、その結果を用いて、固液分配係数 K_d を得る。なお、ここで目的元素Mの K_d は次のように定義される。

$$K_d \text{ (L/kg)} = \{[M]_{\text{solid}}/(\text{mol/kg})\} / \{[M]_{\text{aq}}/(\text{mol/L})\}$$

このうち $[M]_{\text{solid}}$ と $[M]_{\text{aq}}$ は、固液両相のMの濃度である。

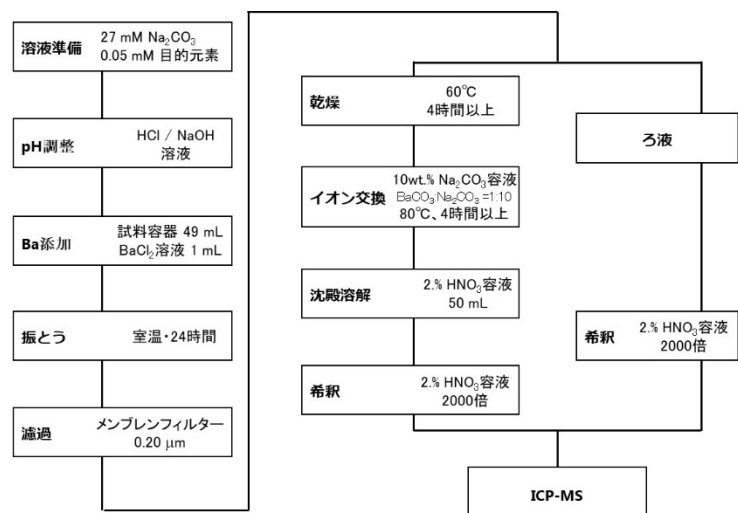


図2. バライト共沈による元素の固液分配実験の実験手順。

本研究のいくつかの実験では、回収率（または除去率）Sのみを求め、固相側の濃度を求めない場合もあった。その場合、SおよびR（残存率）は、以下で示される（ $[M_0]_{aq}$ は、Mの液相中の初期濃度である）。

$$R (\%) = [M]_{aq} / [M_0]_{aq} \times 100 = 100 - S$$

このような場合、 K_d は以下のように求められる。ここでc (kg/L) は、固液比である。

$$K_d (\text{L/kg}) = ([M_0]_{aq} - [M]_{aq}) / (c [M_0]_{aq}) \\ = (100 - R) / c R$$

上記が基本となる実験であるが、本研究でバライト共沈法を最適化するためには、共存する様々なイオンの濃度などを変化させるなど、様々なパラメータを変化させた共沈実験を行った。

3.2. 固相のキャラクタリゼーション

得られた固相の鉱物組成を明らかにするために、粉末X線回折法（XRD；Rint 2100, Rigaku）を用いた。またセレンとストロンチウムについては、X線吸収微細構造（XAFS）によりバライト中に取り込まれた状態での局所構造を調べた。XAFS実験は、高エネルギー加速器研究機構Photon FactoryのBL-12C¹³で行った。

さらに取り込まれた元素の局所構造を量子化学計算により最適化し、その安定性を調べる解析も行った。

4. 結果及び考察

4.1. 様々なイオンの固液分配係数 K_d とEXAFS解析

3の方法で得られた様々なイオンの分配係数 K_d を様々な元素について求めて、6配位のイオン半径に対してプロットした(図3)。その結果、 Ba^{2+} のイオン半径に近い大きさを持つイオンで K_d が大きくなる傾向がみられた(赤印)。炭酸カルシウム(青印)に対する共沈でも類似の傾向が得られているが¹⁴⁾、 K_d が最大となるイオン半径は、硫酸バリウムよりも明らかに小さい。特に大きな違いがあるのは Sr^{2+} であり、炭酸カルシウムに比べてバライトの優位性が著しいイオンである。Srは、溶解性や易動性が高く、放射性核種を持つ元素であり、その処理にバライト共沈法が有効なことが分かる。

このような K_d 最大値を示すSrは、硫酸バリウム中でのような構造を示すかをEXAFS法で調べた(図4a)。その結果、硫酸バリウム中のBaの局所構造に類似して、その動径構造関数において第一近接、第二近接、第三近接に酸素、硫黄、酸素がみられた。これらの第一近接のピークは実際には距離の異なる2種類の酸素からなり、これらをSr-O₁、Sr-O₂とし、第二近接と第三近接をSr-S、Sr-O₃とすると、これらのSr-O₁、Sr-O₂、Sr-S、Sr-O₃の距離は、それぞれ2.62 Å, 3.24 Å,

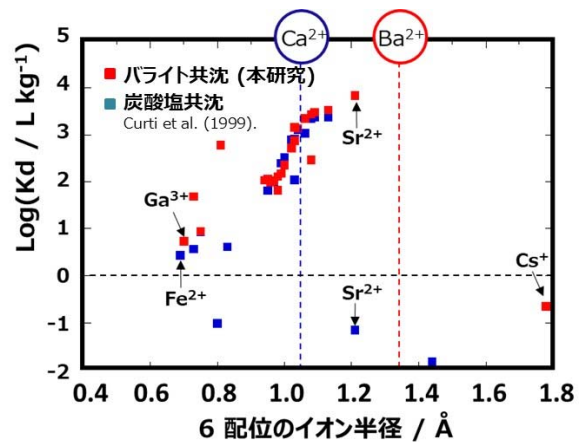


図3. 様々なイオンのバライト共沈における分配係数 K_d のイオン半径依存性。

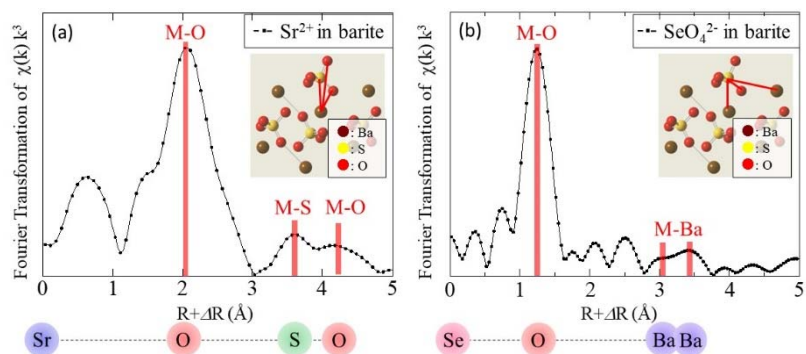


図4. バライト中のSrおよびSeのK吸収端EXAFSの動径構造関数。

3.79 Å, 4.35 Åであった(誤差は±0.03 Å程度)。対応するバライト中のBa-O₁、Ba-O₂、Ba-S、Ba-O₃の距離は、2.78 Å, 3.20 Å, 3.73 Å, 4.46 Åであり、原子間距離が類似していることから、Sr²⁺がバライト中のBa²⁺のサイトを置換していることを示唆する。このうち第一近接のSr-O₁=2.62 Å と Ba-O₁=2.78 Åは比較的大きな違いを示す。この違いは主に、Sr²⁺(1.48 Å)とBa²⁺(1.68 Å)のイオン半径の違いに起因すると考えられ、第一近接の酸素との距離の違い(0.16 Å程度)は、このイオン半径の差で説明可能である。しかし、それ以降の隣接原子との距離は第一近接ほどの違いはみられず、バライト中のSr²⁺はBa²⁺を置換するが、Sr²⁺近傍はやや構造が歪んでいる(収縮している)と考えられる。対象イオンがより小さくなれば、この歪みも大きくなり、取り込まれたイオンの安定性は低下し、K_dも小さくなると考えられるため、図3に示したような傾向を示すと解釈できる。この点は、4.4節の量子化学計算からも再度検討をする。

このような局所構造の変化は、α-FeOOH(goethite)についても知られている。Gerth (1990)¹⁵⁾では、共沈して取り込まれるイオンの量に対して、goethiteの格子定数がどのような変化を示すかを報告しており、(i) 大きなイオンの場合に格子定数は増加し、小さなイオンの場合に格子定数は減少すること、(ii) (i)の格子定数の増加や減少の程度は、取り込まれるイオンの量が多くなれば大きくなること、を報告している。ここでみられたバライトの変化も、goethiteでみられた結果と整合的である。

また、バライトに対する陰イオンのK_dにも同様の傾向がみられた。またSrと同様に、セレン酸を例にとってEXAFS解析を行った。ここでも、バライト中の硫黄と、取り込まれたセレンの局所構造は類似していることが分かった。その結果、セレン酸がバライト中の硫酸イオンを置換して取り込まれていることが分かった(図4b)。

以上のEXAFS解析の結果から、陽イオン・陰イオンのいずれにおいても、共沈後の局所構造がバライト中のBaやSと類似し、これらと固溶体を形成していることが示唆された。こうした構造を示すことは、バライト中に取り込まれた元素がバライトから溶出しにくいことの原因になると考えられ、バライト共沈法の利点を生んでいる。

4.2. 様々な条件 (pH、[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]比、過飽和度、共存イオン) でのバライト共沈法によるSrおよびSeの回収

バライト共沈法の最適化を進めるためのパラメータとして、pH、イオン強度、[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]比、過飽和度、共存イオンなどが考えられる。今回の研究では、これら様々なパラメータを変化させた多くの実験を行ったが、本報告書ではその結果の一部、特にSrとSe(亜セレン酸、セレン酸; 一部でそれぞれSe(IV)およびSe(VI)と表記) についての結果を中心に以下に述べる。

まずpHの影響をSr、セシウム(Cs)、Se(セレン酸)などについて調べた(図5)。バライトは、pHと共に表面の負電荷が増加すると考えられるため、pHの上昇と共に回収されるSrが増加した。一方、Csやセレン酸については、顕著な変化は見られなかった。

Srについてさらに多くの検討を行った。図6には、イオン強度、過飽和度、[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]比を変えた場合のK_dと回収率を示した。また、MQ水、人工海水、天然海水(東京湾で採取)に対するSrの

Type	pH	Ba ²⁺ / mM	SO ₄ ²⁻ / mM	Target	Initial conc. / mM
Sr coprecipitation	1, 4, 7, 10	10	27	Sr	0.05
Cs coprecipitation	2, 4, 5, 6, 7, 8, 11	10	27	Cs	0.05
Se coprecipitation	1, 4, 7, 13	10	27	Se	0.05

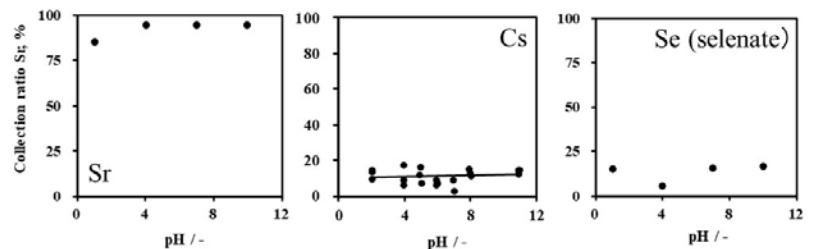


図5. Sr、Cs、Se(セレン酸)のバライトによる回収率のpH依存性とその実験条件。

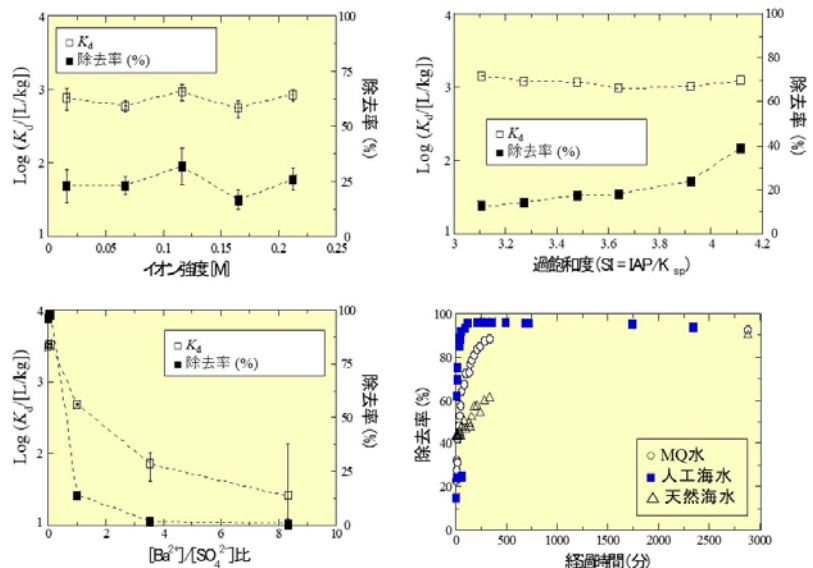


図6. イオン強度、過飽和度(SI)、[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]比、経過時間に対するSrの除去率およびK_dの依存性。

回収率を求めた(図7)。このうち後者2つは、図2に示した実験系の初期溶液の硫酸ナトリウム溶液の代わりに、人工海水や天然海水を用いた場合の実験である。

まずイオン強度については、通常、様々な除去法(例:イオン交換法など)において、イオン強度が増加すると微量元素(ここではSr)の除去が妨げられる例が多いが、ここで用いたバライト共沈法では、そのような傾向は見られなかった。そのため、本法は海水などのイオン強度の高い試料・廃液にも直接用いることができる手法であることが分かる。

過飽和度については、過飽和度を上昇させれば回収率は増加するが、同時に沈殿量も増えるので、 K_d そのものは増加せず、むしろ減少する傾向を示した。

$[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比を変えた場合には、 Sr^{2+} と競合する Ba^{2+} が少ない方が、Srそのものの回収にとっては有利であるため、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比の増加と共に、 K_d と回収率は共に大きく減少した。逆に、セレン酸などの陰イオンを回収する場合には、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比の増加により、セレン酸の回収率を増加させることができる。

この $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比への依存性は、実際にバライト共沈法を有害元素の除去に用いる上で、非常に重要なパラメータとなる。その理由は、硫酸バリウム以外のBa化合物は有害物質(劇物)であるため、バライト共沈法においては、処理後に溶存Baを液相中に残してはいけない点にあり、そのため常に硫酸イオン過剰な状態で本処理法は適用する必要がある。これはSrの回収にとっては有利な条件であり、本法が海水などに含まれるSrの除去法として極めて適していることを示している。一方で、セレン酸などの陰イオンの場合には、Ba過剰の条件で適用する必要があるが、その場合、液相中に Ba^{2+} が残存するという難点が生じる。

実際に海水条件でSrを除去させた結果を図7に示した。ここでは、人工海水や天然海水に直接 $BaCl_2$ 溶液を添加して、海水中に含まれるSrの除去率を調べた。硫酸イオンは添加していないが、海水中には硫酸イオンが豊富に含まれる(27.5 mM)ため、この硫酸イオンを利用してバライトを沈殿させることができる。その結果、いずれの場合にも90%以上のSrが本法により除去されることが分かった。これはより微量な放射性ストロンチウムが海水中に存在した場合でも、同様と期待される。海水に直接塩化バリウム($BaCl_2$)を添加するだけでSrが回収できることは、極めて簡便かつ高効率な手法として注目に値する。ここで、(i) 福島第一原発事故後に海水中に汚染水が原発から流出したこと¹⁶⁾、(ii)

放射性ストロンチウムは容易に生体に取り込まれ、その他の核種に比べて生体影響が大きいこと、(iv) イオン強度の高い海水から微量な放射性ストロンチウムを効率よく回収する手法は確立

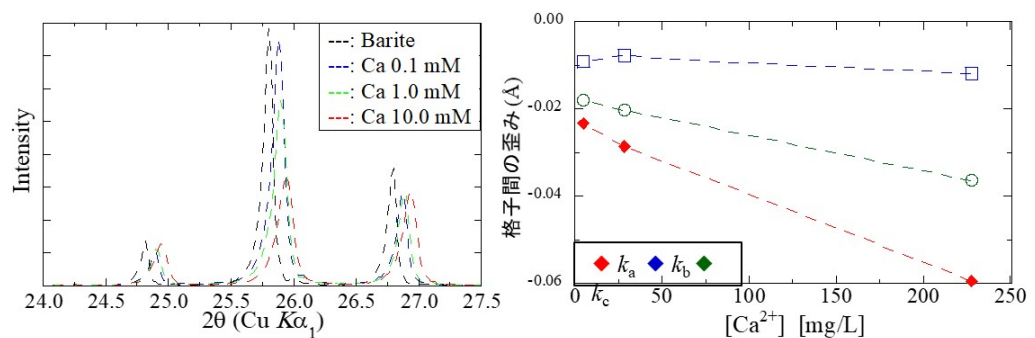


図9. Ca^{2+} 添加によるバライトのXRDパターンの変化および格子間歪み(格子定数aの変化)。

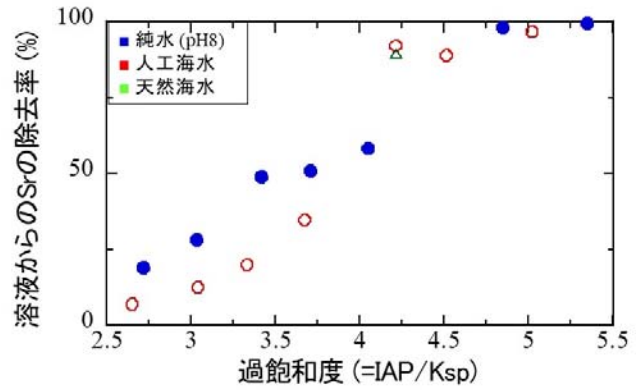


図7. バライト共沈を用いた海水中のストロンチウム除去法の確立。実験条件は、水(海水)50 mL($[Sr^{2+}] = 0.10$ mM)に対して、 $BaSO_4$ が1-160 mg生成する条件範囲にある。バライト共沈では、海水からでもストロンチウムがほぼ完全に除去が可能($BaSO_4$ が24 mg生成する条件)。

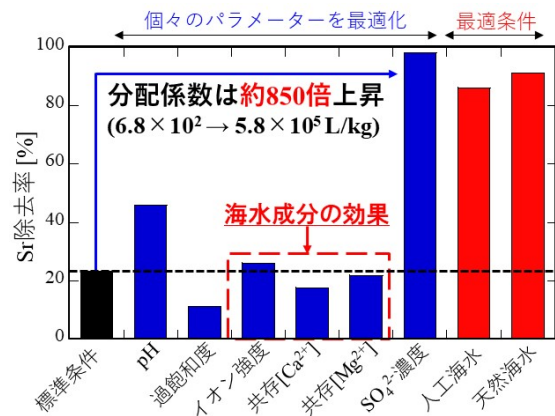


図8. 本バライト法のストロンチウムの除去に最適な条件の最適化。

されていないこと、などを考えると、本手法が海水中の放射性ストロンチウムの除去に有効であることは、特筆すべき結果であるといえる。

これらの結果を図8にまとめている。図の横軸は様々実験条件での最適化を示しており、特に $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比が重要なパラメータであること、pHが高い海水は本法の適用に適していることが分かり、これらの最適化により、Srの K_d を当初の条件よりおよそ850倍増加させることができた。

さらに図9には、共存元素としてCaを添加した場合のバライトのXRDパターンの変化と格子定数の変化の結果を示している。石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) への共沈ではSrは回収されない一方で、バライト共沈時に初期的にCaをBaに対するモル比で0.45-0.70%程度添加すると、Srの除去効果が著しく高まることが分かった。その際、バライトの構造はCaの共存によって歪んでおり(図9)、そのために Ba^{2+} に比べてイオン半径が小さな Sr^{2+} がよりバライトに取り込まれ易くなったと考えられる。また、この方法を発展させ、バライトの合成時に Ca^{2+} を添加し、Ca部分置換バライトを合成した。

そして、Ca部分置換バライトの懸濁溶液に Sr^{2+} を添加したところ、 Sr^{2+} の吸着(この場合は、既にある固体への取り込みなので、吸着とよぶべき)が起き、同時に Ca^{2+} の放出が起きた。これは、Ca部分置換バライトによる Sr^{2+} のイオン交換反応が起きたことを示しており、新しいタイプのイオン交換体として注目される。

こうしたCa部分置換バライトの応用例として、海洋堆積物への投入が挙げられる。堆積物中では放射性Srが続成作用などにより溶出する可能性があるが、こうしたSrを捕捉する上で、Ca部分置換バライトは有効であろう。まず比重が重いので、安定に堆積物中に存在できる。またバライトは変質しないので、堆積物中の溶存Sr濃度を低く抑えつつ、続成作用が起きてもそのまま堆積物中に安定に存在できると期待できる。こうした機能を持つ吸着媒は稀であり、バライトの特異性が顕著である。

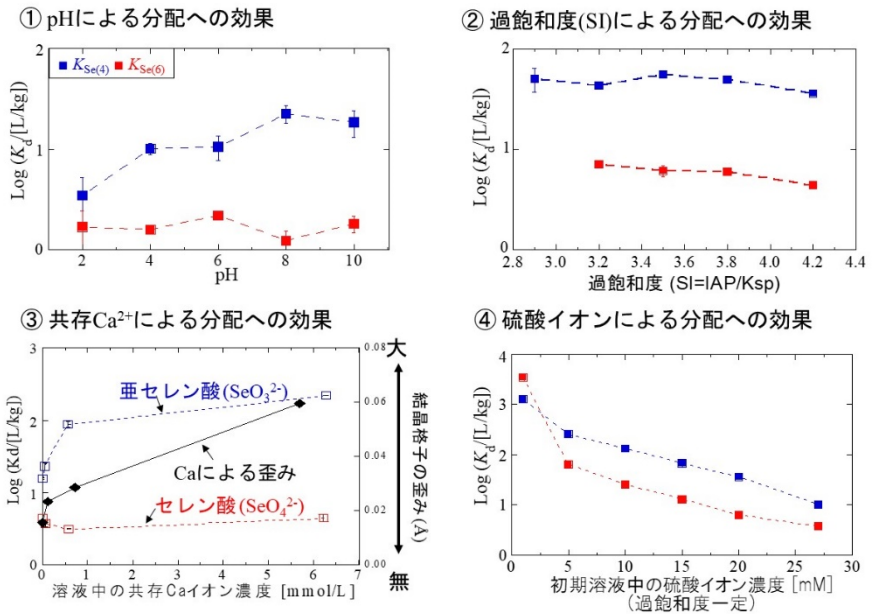


図10. pH、過飽和度(SI)、共存 $[Ca^{2+}]$ 、初期溶液中 $[SO_4^{2-}]$ (過飽和度一定)の条件でのセレン(亜セレン酸、セレン酸)のバライトへの K_d 。

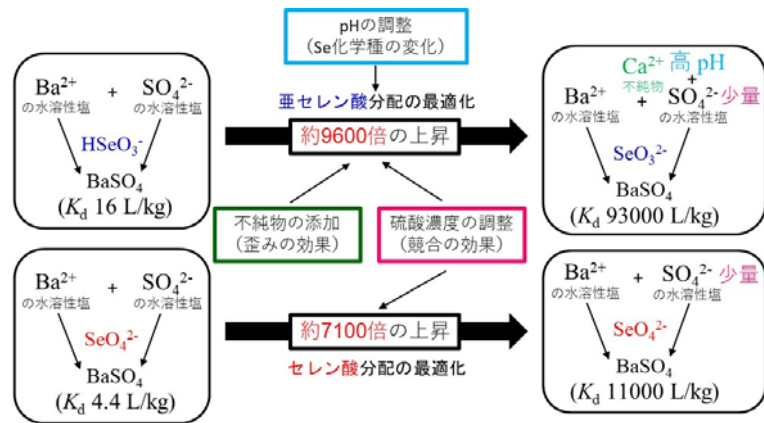


図11. 分配メカニズムの解明によるSe陰イオンの除去の最適化。沈殿生成に最適な条件を特定することで、水溶液からの除去が困難なSeの陰イオンの効果的な除去が可能(およそ90%の除去: 1 mg/L)。

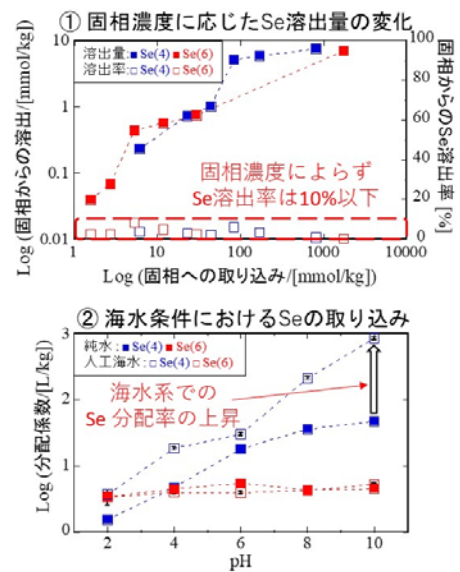


図12. バライト共沈によるバライトからのセレンの再溶出および海水条件でのSeの分配係数。

Seについても、バライトに対するセレン酸(赤字)および亜セレン酸(青字)の K_d の(i) pH、(ii) 過飽和度、(iii) 共存 $[Ca^{2+}]$ 、(iv) 硫酸イオンとセレン酸イオンの比(過飽和度 $SI = \log([Ba^{2+}][SO_4^{2-}]/K_{sp}) = 4.2$ を一定に保って実験) に対する依存性を調べた(図10)。このうち、pHに対する依存性はセレン酸では見られないが、亜セレン酸では顕著であった。このことは、亜セレン酸の pK_a が、 $pK_{a1} = 2.6$ 、 $pK_{a2} = 8.3$ であり、 $pH > 2$ の範囲ではpHとともに亜セレン酸の化学種が H_2SeO_3 、 $HSeO_3^-$ 、 SeO_3^{2-} に順次変化していき、より負電荷が大きいほどバライトに取り込まれやすいためと考えられる。しかしセレン酸では、 pK_{a2} が1.7であり、実験を行った $pH > 2$ の条件では、いずれのpHでも SeO_4^{2-} が主な溶存種であるため、pH変化による取り込みは増加しないと考えられる。過飽和度については、Srと同様に K_d はわずかに減少する傾向を示した。

一方、共存するCaに対しては、 $[Ca^{2+}]$ が増加するほど亜セレン酸で K_d の顕著な増加がみられ、これはCa添加による歪み(ここではa軸の格子定数の変化で表現(図9))の程度の増加と相関があることが分かった。Ca²⁺を添加した場合の K_d の増加が亜セレン酸で特異的にみられたことは、亜セレン酸(SeO_3^{2-})が、硫酸イオンに対してイオンの形状が異なり、不適合であるためと考えられる。この点は、結晶中の微量元素の取り込み機構を考える上でも、科学的に新しい発見であるといえる。

さらに過飽和度一定($SI = 4.2$)の条件で硫酸イオン濃度を変化させた場合、Srの場合とは反対の方向に K_d が大きく変化することが分かった(図10④)。これはバライトに取り込まれるセレン酸・亜セレン酸イオンと硫酸イオンが競合関係にあるためと考えられる。逆にいえば、バライトを生成させる際にバライト過剰の条件($[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比を大きくする)で共沈をさせれば、セレン酸の K_d は著しく増加することを示している。このような $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比に対する陽イオンおよび陰イオンの K_d の変化は、バライト共沈法を有害元素の除去剤として実際に利用する場合に、重要な因子となる。

これらの因子をセレン酸・亜セレン酸の除去効率の観点からまとめたのが図11であり、様々な条件を最適化することで、それぞれ K_d を当初条件の7100倍や9600倍まで高めることができた。ここで調べた沈殿生成に最適な条件を用いると、通常Seは水溶液からの除去が困難であるが、少ない沈殿量のバライト(340 mg/L)に溶液中のSe(1 mg/L)を9割以上共沈させることができ、溶存セレンの除去法としてのバライト共沈法の有効性を示している。

本法は、高いSeの除去率を示すのに加え、既存の手法に比べて、(i) 固相からのSeの再溶出性が低い(Se再溶出量 10%以下)、(ii) セレン酸・亜セレン酸をそのままの形態で結晶内に取り込むことができる、(iii) 多段的な処理プロセスを通さず水溶液中からの直接の固定が可能である、(iv) 亜セレン酸については特にpHやCa濃度が高い海水系でむしろ除去率が高い、などの利点があることが分かった(図12)。

4.3. セシウムやヨウ素への展開

放射性セシウムや放射性ヨウ素の処理・処分は、福島第一原発事故や放射性廃棄物の地層処分において重要な課題である。そこで4.2のSrやSeと同様の検討を行った。

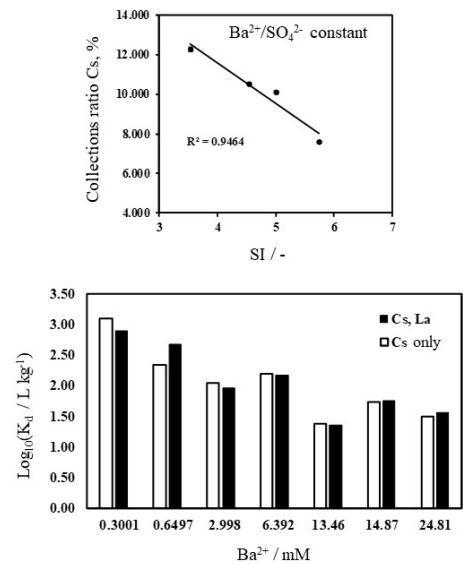


図13. バライト共沈によるセシウムの K_d . 上は $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比に対する依存性、下は La^{3+} 共存の効果。

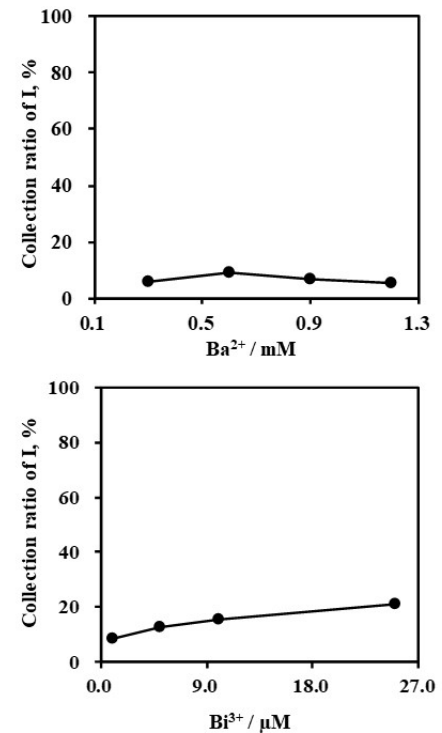


図14. バライト共沈によるセシウムの K_d . 上は $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比に対する依存性、下は Bi^{3+} 共存の効果。

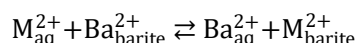
Csでは、過飽和度に対しては、Srと同様に回収率が減少する傾向がみられた(図13)。共存イオンについては、 La^{3+} 、 NH_4^+ 、 Cu^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} などについて調べたが、いずれも有意な回収率の増加は見込めなかった。また、回収率は25%以下であり、セシウム除去法としてバライトはあまり有効ではないことが分かる。これは図3からも明らかであろう。

ヨウ素(ヨウ化物イオン)については、図14に示した過飽和度に対する依存性は明確な傾向を示さない。共存イオンとして Bi^{3+} を添加した場合には、回収率の微増がみられたが、回収率そのものは20%程度であった。ただし、ヨウ化物については、簡便な回収法が依然十分に開発されていないことを考えると、本法を今後さらに検討していくべき余地は残されている。

4.4. 量子化学計算による共沈化学種の安定性の検討

バライト中のバリウムイオン(Ba^{2+})を他のイオンと置換した時の構造変化やエネルギー変化を調べるために密度汎関数法(DFT)による量子化学計算を行った。本研究では置換イオンとしてアルカリ土類金属について調べた。用いた汎関数はM06-2Xであり、基底関数は水素、酸素、マグネシウム、硫黄、カルシウムには6-31G*、ストロンチウム、バリウムにはLANL2DZを用いた。全ての量子化学計算はGaussian09を用いて行った。微量元素が取り込まれた時の構造変化を調べるために、アルカリ土類金属イオンの水和構造モデルおよびバライト結晶構造モデルの中心の Ba^{2+} イオンを種々のアルカリ土類金属イオン(M^{2+})に置換して構造最適化を行った(図15)。水和構造モデルの初期構造は第一水和圏に8個の水分子、第二水和圏に16個の水分子を配置した。また、バライト結晶構造モデルは、バライトのX線結晶構造解析のデータを用いて作成した。得られた最適化構造の原子間距離は実験値とよい一致を示した。

アルカリ土類金属イオンの取り込まれやすさは、以下のようなイオンの置換反応を考えると、



Ba^{2+} と置換する金属イオン M^{2+} の水和されている状態($\text{Ba}_{\text{aq}}^{2+}$, $\text{M}_{\text{aq}}^{2+}$)とそれぞれのイオンがバライト結晶構造中にある状態 ($\text{Ba}_{\text{barite}}^{2+}$, $\text{M}_{\text{barite}}^{2+}$) の安定性の違いとして表される。この時の置換反応のエネルギー [$\Delta E_{\text{subst}}(\text{M}^{2+})$]は、それぞれの状態のエネルギーを用いて以下の様に表される。

$$\Delta E_{\text{subst}}(\text{M}^{2+}) = E(\text{Ba}_{\text{aq}}^{2+}) + E(\text{M}_{\text{barite}}^{2+}) - [E(\text{M}_{\text{aq}}^{2+}) + E(\text{Ba}_{\text{barite}}^{2+})]$$

従って、 ΔE_{subst} が負に大きいほど Ba^{2+} に比べて M^{2+} がバライト中に取り込まれやすく、正に大きいほど取り込まれにくいことを示している。上記で述べた水和モデルとバライト結晶構造モデルを用いて ΔE_{subst} を計算した。Sr は-7.3 kcal/molと負の値をとり、比較的置換反応が起こりやすく、Ca および Mg は 15.6 kcal/mol および 66.7 kcal/mol と正の値をとり、置換反応が起こりにくいことを示している。また、Ca と Mg を比較すると Mgの方が非常に取り込まれにくいことがわかる。この傾向は、今回の実験結果と整合的である。また、Ra について同様の計算を行うと $\Delta E_{\text{subst}} = 1.0$ kcal/mol と僅かに不安定であるが、Baと同程度に置換されることが示唆された。このように、本研究のモデル計算によって、陽イオンのバライトへの取り込まれ易さを予測できる可能性があり、特に取り扱いの難しい放射性核種の挙動を調べる上で有効である。

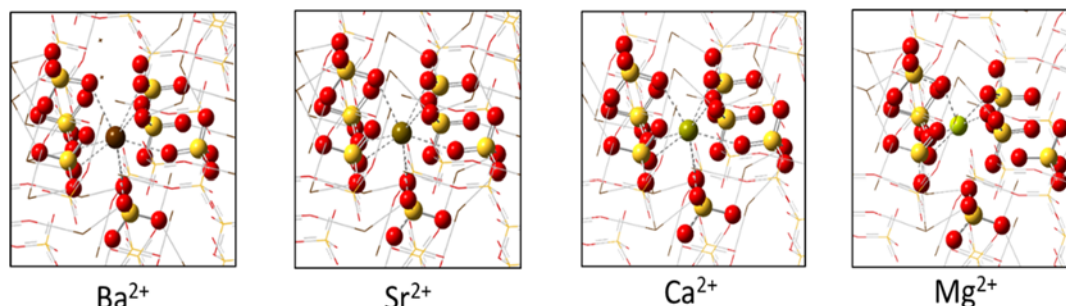


図15. バライト中の置換イオンの構造。構造最適化した中心の置換イオンと硫酸イオンを棒球モデルで示した。

4.5. バライト共沈法の実際

ここまでの研究から、バライト共沈法が陽イオン・陰イオンの除去に有効であることが分かった。特に陽イオンとイオンイオンの双方について、pHと $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比が重要な役割を担っていることが判明した。一方、 Ca^{2+} による歪み効果は、科学的には非常に興味深いのが、実際の系に応用する場合には調整が容易ではない。そのため、pHと $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比に着目した手法の最適化を行うと共に、これらのパラメータの中で、放射性核種・有害元素がどういった条件で回収できるかを網羅的に調査し、その調査結果から陽イオン及び陰イオンの形態など様々な形態をとる元素の同時回収を目的として、その条件を探索した。特にこの条件検討において、硫酸バリウム以外のBa化合物は有害物質であるため、バライト共沈法では、処理後に溶存Baを液相中に残してはならないことに留意する必要がある。そのため、Baが残存しない条件での除去条件の検討も行った。

4.5.1 一段階反応によるバライト共沈を用いた多種の元素の除去

この項では、バライト沈殿の生成の反応を一段階として、pH、反応時間、バライト沈殿形成時の $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比などを変化させ、様々な元素の回収率の変化を調査し、各元素ごとにどのような傾向を示すのかを考察した。多数の元素の回収率の変化を調べるために、多元素を含む模擬処理水を調製して実験を行った。

模擬処理水の調製:

模擬処理水は、汎 ICP 用混合標準溶液 (SPEX CertiPrep, XSTC-622, Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, U, V, W, Zn, Zr: 10 mg L⁻¹) 及び Bi 標準溶液 (Wako, ICP 分析用標準液, 1000 ppm)、Hg 標準溶液 (Wako, ICP 分析用標準液, 1000 ppm)、Te 標準溶液 (Wako, ICP 分析用標準液, 1000 ppm) を各元素の濃度が100 ppbになるように超純水 (MQ-water) で希釈して調製した。

模擬処理水からの多元素の回収実験:

模擬処理水は、pH を 1, 3, 4.5, 6, 8, 10 にそれぞれ調整してから実験を行った。pH の調整には、69% 硝酸 (Wako, 容量分析用) 及び水酸化ナトリウム溶液 (Wako, 容量分析用) を希釈した溶液を用いた。除去剤 A として硫酸ナトリウム (Wako, 試薬特級) と塩化バリウム二水合物 (Wako, 和光一級) をモル比が $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}] = 1.4, 1.0, 0.5, 0.25$ となるように二つの試薬を混合したものを用いた。

pH を調整した模擬処理水を 8 mL 遠沈管に分取し、処理水に対し固液比が 1:100 となるように除去剤を添加し振とう機 (NTS-4000C, EYELA 東京理化工学) で遠沈管を横倒しの状態とし振とうさせ反応させた。振とう条件は、130 rpm、142 時間とした。振とう後、遠心分離機 (H-103N, コクサン) を用いて 2000 rpm で 5 分間遠心分離したのち、PTFEfilter Dismic (25HP020AN, ADVANTEC) を用いてろ過を行った。

さらに、同様の実験を $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}] = 1.4$ に固定し、振とう時間を 1, 2, 5, 24, 91, 142 時間として、経過時間に対する変化を調べた。またバライト共沈現象とは無関係に各元素が沈殿を形成する可能性があるため、除去剤を加えず上記の pH 変化のみの実験も行った結果を control として、バライト共沈系の結果と比較した。

ろ液中の重金属・有害元素の定量分析:

模擬処理水からの多元素の除去実験で得られたろ液は、2% HNO₃ 溶液を用いて 50 倍希釈したものを ICP-MS (Agilent Technologies, 7700cs) を用いて定量した。定量分析した元素は、Ag, As, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, U, V, W, Zr とした。検量線は、汎 ICP 用混合標準溶液を 2% HNO₃ 溶液で10 ppb、100 ppb、1 ppb、10ppb の濃度に希釈、調製した溶液を測定し作成した。また、Mg, Ca, Fe, Zn, Ba の定量分析には、ICP-AES (エスアイアイ・ナノテクノロジー, SPS3500) を用いた。ろ液は、2% HNO₃ 溶液を用いて 4 倍希釈したものを測定し、検量線法にて定量分析を行った。検量線は、汎 ICP 用混合標準溶液を 2% HNO₃ 溶液で 50 ppb、100 ppb、500 ppb、1 ppm の濃度に希釈して調製した溶液を測定することで作成した。

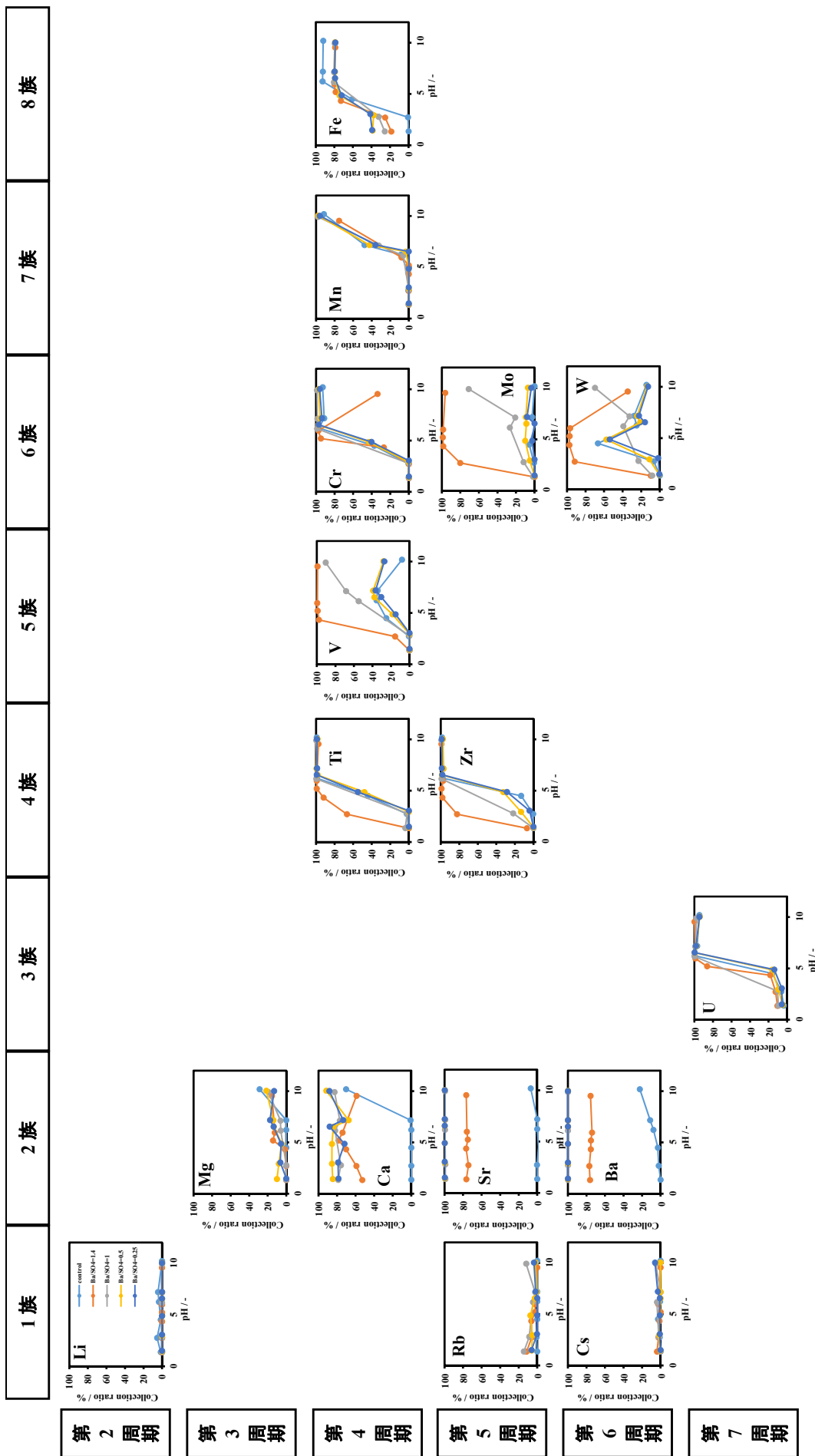


図 16. バライト共沈法による諸元素の回収率の $[Bs^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比依存性.

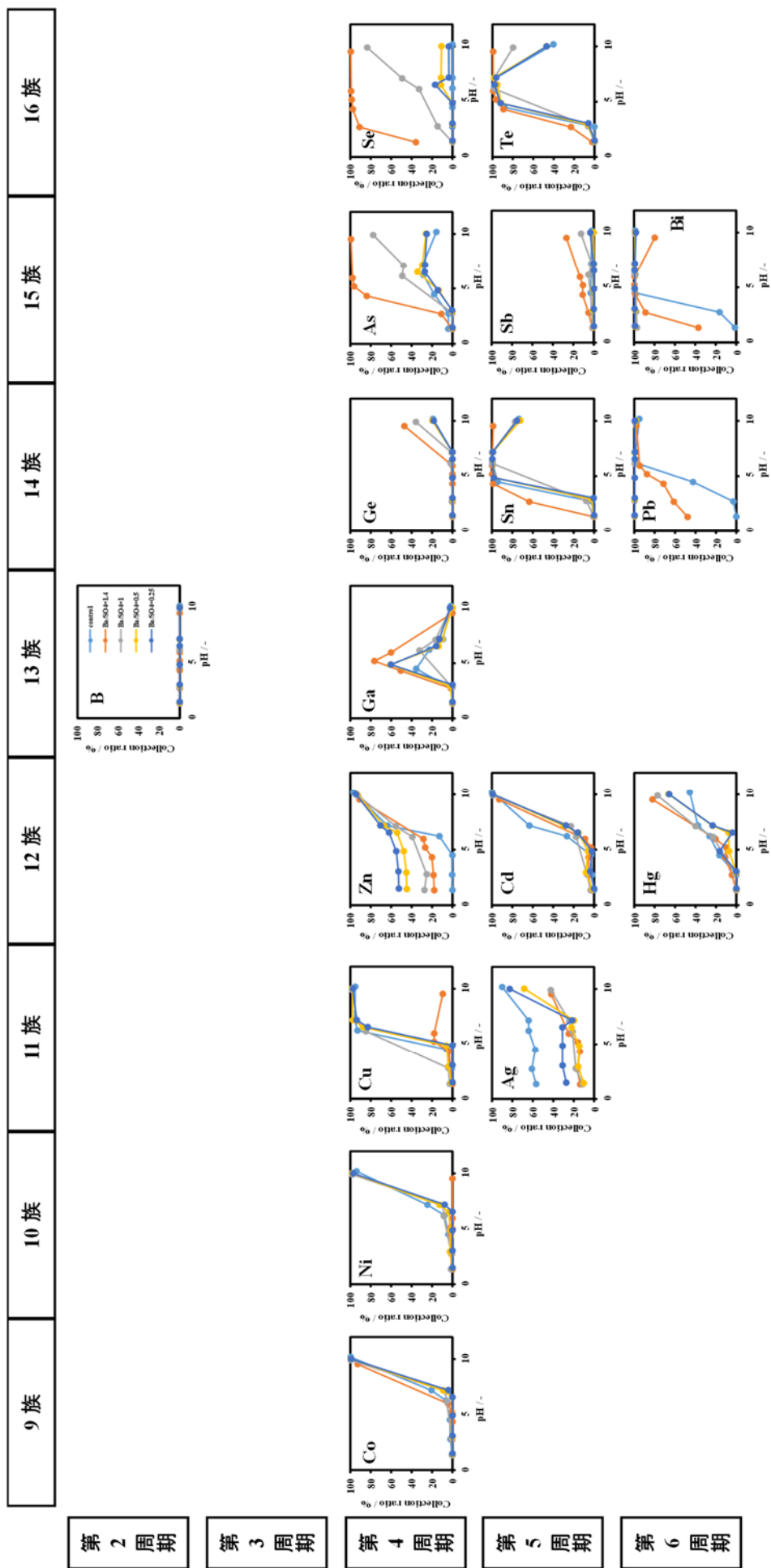


図 1 6. バライト共沈法による諸元素の回収率の [Ba²⁺]/[SO₄²⁻] 比依存性 (続き) .

一段階反応による多種の元素の除去実験の結果と考察

ろ液中の各元素の濃度の定量結果から、一段階反応による各重金属・有害元素の回収率及び分配係数 K_d を算出した。回収率とpH、バライト沈殿形成時の $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比の関係を図16に示した。またイオン半径と分配係数の関係を図17に示した。なお図には示していないが、1~142時間の範囲で経過時間に対する依存性も調べており、いずれの元素も1時間以降同様の結果を示したので、1時間経過して以降の時間に対する変化は小さいと考えられる。また、経過時間中にバライトの結晶性が向上した場合、元素によっては再溶出の懸念もあるが、この結果は、この時間内では再溶出の懸念がないことを示している。

図16の結果から4族のTi, Zr、5族のV、6族のMo, W、14族のSn、15族のAs、16族のSeは $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりも高い場合に、2族のCa, Sr、14族のPb、15族のBiが非常に共沈しやすいことがわかった。また、13族のGaや14族のGe、15族のSbは $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりも高い場合の一部のpH条件で、8族のFe、11族のAg、12族のZnは $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりもかなり低い場合や一部のpH条件で共沈することがわかった。また、酸性条件下では、共沈する元素は非常に少なく、pH5付近から共沈による回収率が上昇した。これは、バライト沈殿の表面電荷が、pH5付近で正から負に変化するため、表面吸着の形で共沈による回収率が上昇したためと考えられる。

水溶液中で陰イオン、特にオキソ酸陰イオンの化学形態をとるAs(AsO_4^{2-})やSe(SeO_4^{2-})などは、既にEXAFS(図4)でも示した通り、バライト中の陰イオンである SO_4^{2-} が少ない場合に多く共沈することから、 SO_4^{2-} が一部置換される形で共沈すると考えられる。一方で、水溶液中で陽イオンの化学形態をとるSr(Sr^{2+})やCa(Ca^{2+})、Pb(Pb^{2+})は、 Ba^{2+} が少ない場合に多く共沈することから、 Ba^{2+} と一部置換した形で共沈すると考えられる。実験した元素のうち、pHや $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比の条件変化ではcontrolとまったく同じ傾向を示したものも含めB, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, Li, Mn, Ni, Rb, Te, Uは共沈しなかった。これは、置換される対象である Ba^{2+} や SO_4^{2-} へのサイトの適合性(価数、イオン半径)が小さいためと考えられる(図2)。

図17より、2価の陽イオンは、イオン半径が小さくなるほど沈殿中に取り込まれにくく、アルカリ土類金属は、イオン半径に比例して分配係数 K_d が変化することがわかった。

図16の結果から、一段階の反応では、水溶液中で、陽イオンやオキソ酸陰イオンなどの形態のいずれをとるかで反応条件を変化させなければ、異なる形態の元素を同時に回収することは困難であることが分かった。そのため、反応条件について再検討し、二段階の反応を用い、一段階目と二段階目で別々の条件にすることで、異なるイオン形態をとる元素を回収できるようにする方法を試みた。

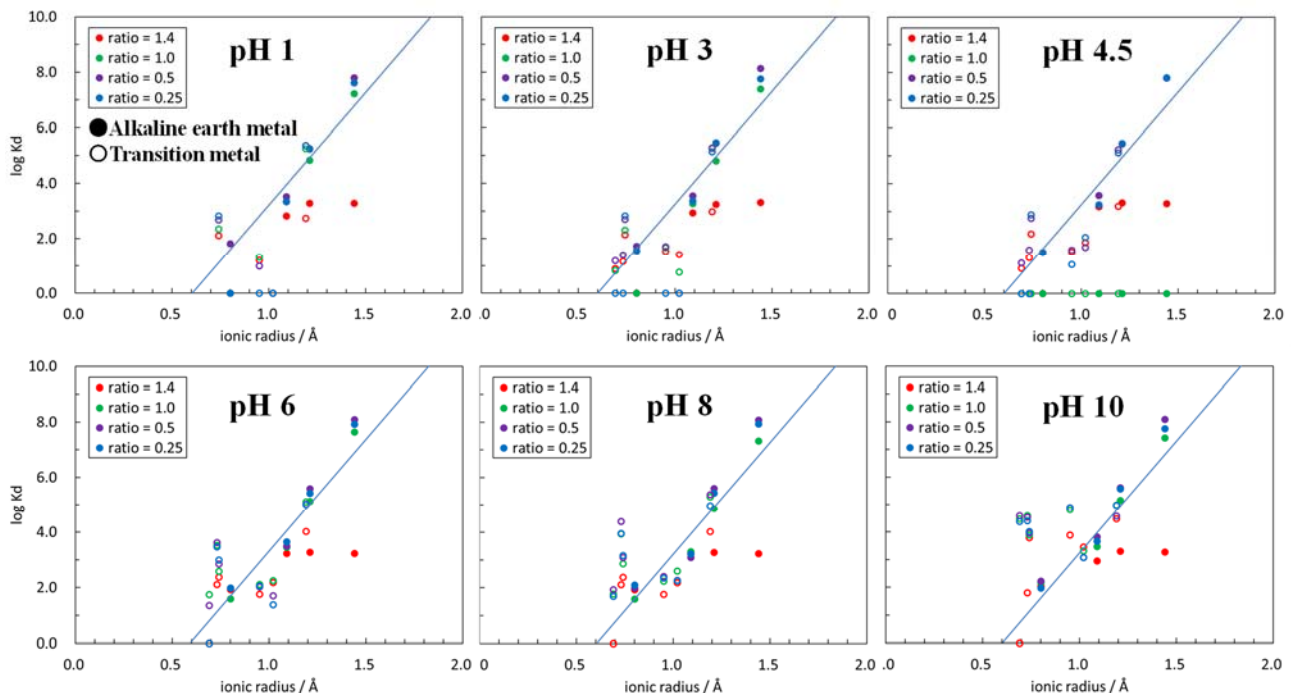


図17. バライト共沈法による諸元素の分配係数のイオン半径依存性. ratioは、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比を表す。

4.5.2 二段階反応によるバライト共沈現象を用いた有害元素除去

4.5.1に示した結果をふまえて、共沈反応をまず $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.4$ の条件で行い(第一段階)、第二段階として $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0, 0.5, 0.25$ になるように硫酸ナトリウムを添加したときに、第一段階で共沈した元素を捕捉させたまま、第二段階でさらに元素を共沈させることができるかどうかの実験を行い、各元素ごとにどのような傾向を示すのかを考察した。なお、反応を $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.4$ の条件から始めるのは、劇物である Ba^{2+} が溶液中に残存する条件でまず実験をし、その後硫酸イオンを添加することで、 Ba^{2+} を溶液中に残さないようするためである。

実験条件は主に前出の通りであるが、模擬処理水は、pH を 1, 3, 4.5, 6, 8, 10 にそれぞれ調整してから実験を行った。pH の調整には、69% 硝酸 (Wako, 容量分析用) 及び水酸化ナトリウム溶液 (Wako, 容量分析用) を希釈した溶液を用いた。除去剤 B として硫酸ナトリウム (Wako, 試薬特級) と塩化バリウム二水和物 (Wako, 和光一級) をモル比が $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.4$ となるように二つの試薬を混合したものを用いた。除去剤 C として硫酸ナトリウム (Wako, 試薬特級) を除去剤 B を加えた後で除去剤全体のモル比が $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0, 0.5, 0.25$ となるように用いた。

pH を調整した模擬処理水を 50 mL 遠沈管に分取し、処理水に対し除去剤 B を添加し、振とう機 (NTS-4000C, EYELA 東京理化工学) で遠沈管を横倒しの状態とし振とうさせ反応させた。振とう条件は、130 rpm、71 時間とした。その後、除去剤 C を添加し、最終的に固液比が 1:100 となるようにし、振とう機で遠沈管を横倒しの状態とし振とうさせ反応させた。振とう条件は、130 rpm、71 時間とした。振とう後、遠心分離機 (H-103N, コクサン) を用いて 2000 rpm で 30 分間遠心分離したのち、PTFE filter DISMIC (25HP020AN, ADVANTEC) を用いてろ過した。定量はICP質量分析計およびICP発光分光分析計で行い、得られた結果は回収率として以下で示す図にプロットした。

結果と考察:

一段階反応で

$[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が 1 よりも高い場合に回収できた元素 (Ti, Zr, V, Mo, W, Sn, As, Se) および、

$[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1 よりも低い場合に回収できた元素 (Sr, Pb)、また一部が共沈した元素 (Ga, Sb, Ag, Hg) について議論する。なおここでは、最終的に溶液中にBaを残さないという観点から、最初にBa過剰の条件 ($[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.4$) とし、その後硫酸イオンを添加して $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1, 0.5, 0.25$ の条件にするというやり方をとった。また、上記の $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1より小さければ、 Ba^{2+} の残存量は1 ppm以下であることを確認した。

第二段階における回収率とpH、バライト沈殿形成時の $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比の関係を図18に示した。また、第一段階 ($[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.4$) の回収率と、第二段階での回収率 ($[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1$ or 0.5) の比較を図19に示した。

第二段階における回収

率とpH、バライト沈殿形成時の $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比の関係を図18に示した。また、第一段階 ($[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.4$) の回収率と、第二段階での回収率 ($[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1$ or 0.5) の比較を図19に示した。

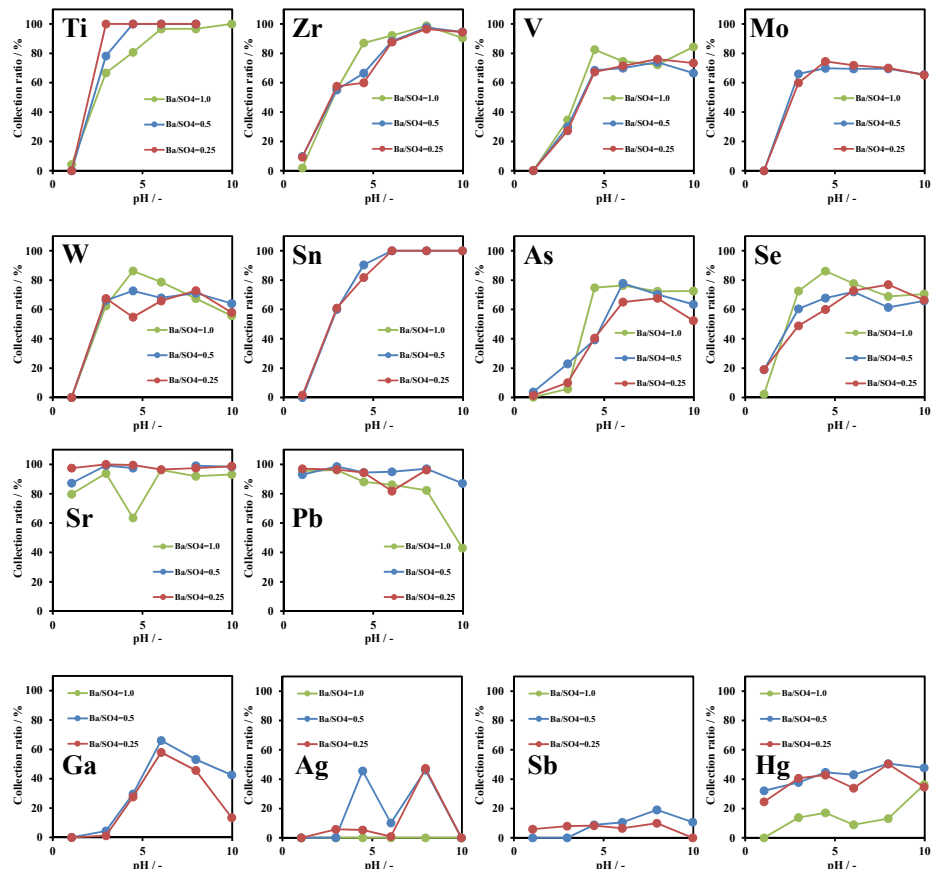


図18. 第二段階における回収率とpH、硫酸バリウム沈殿形成時の $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 依存性 ($[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0$ (緑)、0.5 (青)、0.25 (赤)).

図18より、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりも高い場合に回収できた元素 Ti, Zr, V, Mo, W, Sn, As, Se の回収率は、第二段階において一段階時よりも下がりはしたが、第一段階で $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりも低い場合の回収率よりも高い回収率が得られた。また、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりも低い場合に回収できた元素 Sr, Pb は、一段階目で

$[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりも高い条件でも第二段階目で $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比を1よりも低い条件に変えることで、一段階反応の時と同程度の回収率が得られた。これは、一段階目の反応では、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりも高い条件であるため、先にオキソ酸陰イオンのような形態をとる元素が SO_4^{2-} と置換されてバライト沈殿中に取り込まれる。第二段階目で過剰の Ba^{2+} は、加えられた SO_4^{2-} と反応するが、この時の沈殿形成の条件は、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が1よりも低い条件になる。そのため、バライトの Ba^{2+} の一部と陽イオンの形態をとるイオンとが置換され、結果的に両方を除去できたと考えられる。この結果より、水溶液中で、陽イオンの形態やオキソ酸陰イオンの形態、八面体構造の $\text{M}(\text{OH})_6$ の形態などの異なるイオン形態の元素を同時に回収することが可能になったといえる。

一方、Sr, Pb, Gaなどの陽イオンでは、第二段階目で回収率が増加した(図19)。これは、過剰の SO_4^{2-} の添加により、新たにバライトが生成し、そこにこれら陽イオンが取り込まれたためと考えられる。また、これらの傾向は、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1, 0.5, 0.25$ の3つの系において

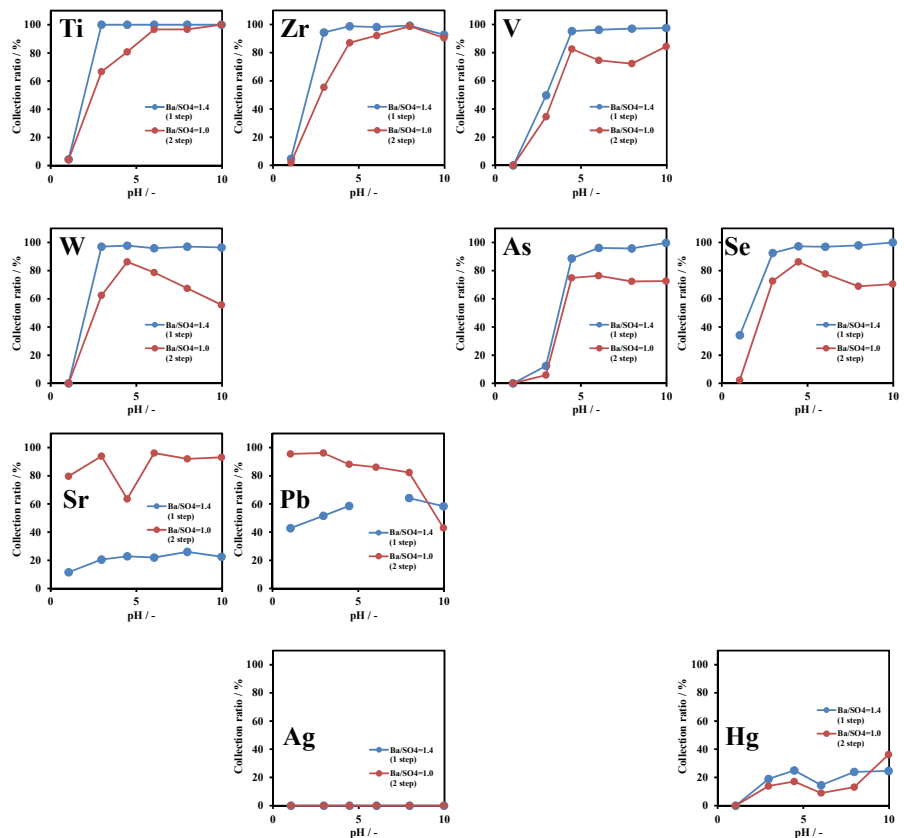


図19a. 第一段階 ($[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.4$ (青)) の回収率と、第二段階での回収率 ($[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1$ (赤)) の比較。

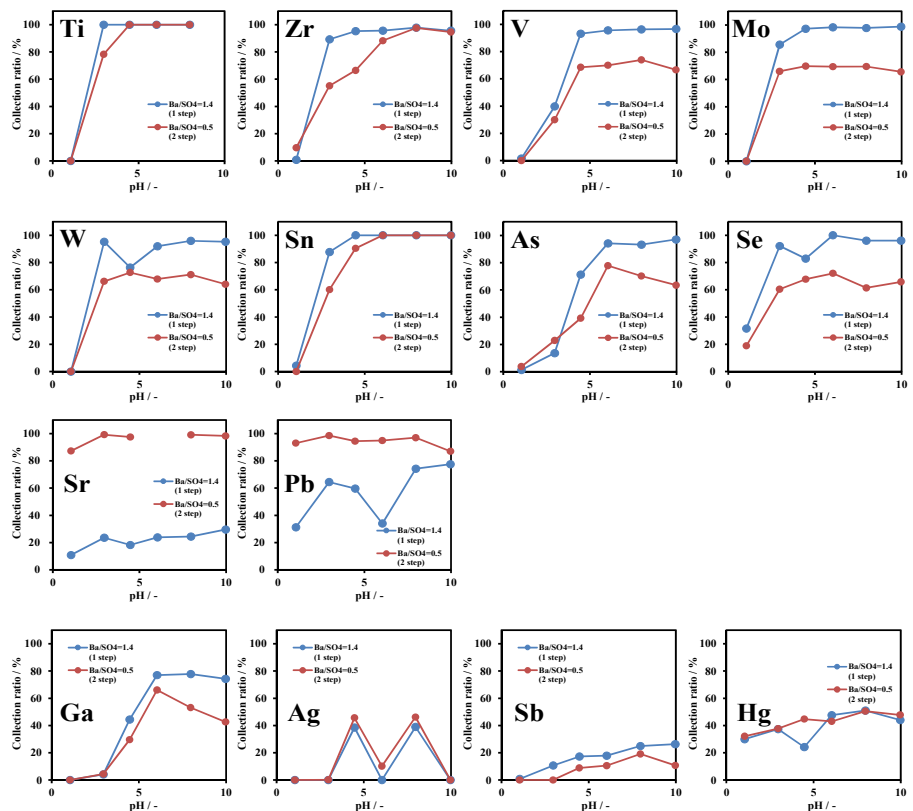


図19b. 第一段階 ($[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.4$ (青)) の回収率と、第二段階での回収率 ($[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 0.5$ (赤)) の比較。

表1. $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比が1より大きい場合と小さい場合のバライト共沈法により除去可能な元素と、いずれでも除去が困難な元素. 赤太字は特に有効な元素.

除去	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$Ba^{2+} > SO_4^{2-}$				Ti Zr	V	Mo W							(Ga)	(Ge) Sn	As (Sb)	Se
$Ba^{2+} < SO_4^{2-}$		Ca Sr (Ba)						(Fe)			(Ag)	(Zn)		Pb	Bi	
x	Li Rb Cs	Mg	U			Cr	Mn		Co	Ni	Cu	Cd Hg	B			Te

大きな変化はなかった。従って、第二段階で硫酸イオンを加えることで Ba^{2+} の残存量を抑えつつ、オキソ酸陰イオンの回収率を高いまま保ち、その再溶出も最小限に抑えられることが分かった。

以上をまとめると、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比が1よりも高い条件でまず共沈を起こさせてから1よりも低い条件にすることで、第一段階で共沈した元素を捕捉したまま、第二段階で新たに陽イオンを共沈・回収できることがわかった。二つの異なる条件で共沈する元素を両方完全に取りきるためには、一段階目の反応から二段階目の反応へ条件が変わった際に再溶出を最小限にとどめる必要があり、今回の検討では、この再溶出は、共沈という反応機構をとっていることもあり、最小限に抑えられていると考えられた。

また、様々なイオンにこれらの処理剤を用いた網羅的な除去挙動の結果（表1、図18, 19）から、Sr、Se以外に、ヒ素、モリブデン、タングステン、バナジウム、鉛、ビスマスなどの効率的な除去が可能であることが分かった。

4.6. ジオポリマーによる固定化の検討

4.6.1. バライト-ジオポリマー固化体の調製

バライト共沈によって種々の元素を除去した際、その沈殿の処理が問題となる。捕捉した放射性核種は、バライトが水および酸、塩基に対して難溶解性を示すことから溶出の可能性は極めて低いと考えられる。しかしながら、地層処分を考えた際に表面積が大きいと、その分溶出やバライト自体の化学変化につながる可能性がある。そのため、バライトを含むセメント固化体やジオポリマー固化体を作製し、表面の露出を防ぐ（＝間隙のない固化体の作成）必要がある。

固化法は、廃棄物処分では一般的な手法である。固化体は溶出を抑制する効果もあり、地層処分には欠かせない処理法である。そのため、放射性核種などの多元素を除去後のバライト沈殿の処理法として、セメント・ジオポリマー固化をし、更なる溶出抑制を施した処理方法を提案することを考えた。以下に、バライトを含むセメント・ジオポリマー固化の作成結果とその圧縮強度について示す。

ジオポリマーとして用いるメタカオリナイトは、乾式カオリン（竹原化学 RC-1）を700℃で10時間加熱して作製した。メタカオリナイト（竹原化学, RC-1）、水酸化ナトリウム（関東化学, 鹿一級）、ケイ酸ナトリウム（Wako, 試薬特級）、純水およびバライトを定まった割合でサンプル瓶（Kartell社製, 35mL）に加え混合した。サンプル瓶を

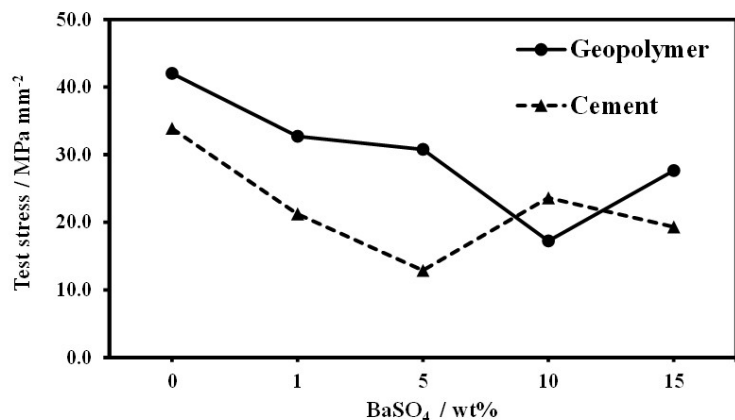


図20. バライトを含むセメント・ジオポリマー固化体の強度試験.

密閉し、ボルテックスミキサー (Scientific Industries 社製) を用いて混合試料のダマがなくなるまでおおよそ 10 分間攪拌した。十分に攪拌した試料にバライト(全体の重量0-15%)を加えて24 時間室温で静置し、ホットドライバス (AS ONE, HDB-2N) で 60°Cで 4 日間養生して作製した。

比較対象であるセメント固化体は、セメント (太平洋セメント, 普通ポルドランドセメント) と純水を質量比 5:2 の割合で混合し、そこに硫酸バリウム (関東化学, 鹿特級) を全体の重量の 0-15% (0, 1, 5, 10, 15%) となるように加え 10 分間混合しペーストを得た。このペーストをサンプル瓶 (Kartell 社製, 35mL) に加え、さらにペーストをボルテックスミキサー (Scientific Industries 社製) で混合試料のダマがなくなるまで攪拌した。十分に攪拌した試料を 24 時間室温で静置し、静置後60°Cのホットドライバス (AS ONE, HDB-2N) で 6 日間養生して作製した。

4.6.2. バライト-ジオポリマー固化体の調製

作製した縦長の円柱状固化体に対して縦方向から圧力をかけていき、固化体が破断した圧力を耐久強度として評価した。図20にバライトを含むセメント・ジオポリマー固化体の強度試験の結果を示す。沈殿の量が増えるごとに圧縮強度は低下した。これは、セメントやケイ酸ナトリウムとケイ酸塩鉱物が固化する際に反応しないバライトの割合が増加したためであると考えられる。固化体を地層処分する際の必要な廃棄体の圧縮強度は、試験応力 1.49 MPa mm²より高くなければならないと定められているが¹⁷⁾、バライトが 0-15% 含まれていても、圧縮強度試験の試験応力を大きく上回るため、15% 程であれば固化体に有害元素・重金属を捕捉したバライト沈殿を加えて廃棄しても安全上問題ないと考えられる。また、バライト沈殿中に含まれる捕捉した元素は、沈殿を構成する構造内に吸蔵されていると考えられ、バライトは難溶性であるため、外部環境の影響によって再溶出する懸念は低い。しかし、バライトを溶解させる方法はいくつか存在し、図2にも示した通り、バライトに対して炭酸ナトリウムを質量比 10% になるよう混合し、炭酸ナトリウムが 10wt% の濃度になるような水溶液中で 80°Cで4時間加熱することで炭酸バリウムにイオン交換することができる。炭酸バリウムは容易に酸によって溶解するため、地中に固化体を廃棄する場合、再溶出の懸念について再度検討する必要があるといえる。この点は、4.7節で議論する。

4.6.3. バライトを含むジオポリマー固化体の親和性調査

バライトを含む固化体は、圧縮強度試験では、廃棄の基準を上回り安全上問題ない結果が得られたが、実際には固化体の内部の状況を正確に把握し、間隙がない(=地下水の流入の懸念がない)ことを確かめなければ、安全であるとは言い切れない。そこでバライトがジオポリマー固化体に含まれる場合の固化体との親和性の調査を行うことにした。

バライト粒子とジオポリマーとが十分な親和性を持ち、その境界面に空隙などが無いことを示すために、X線CT分析を行った。分析は、大型放射光施設SPring-8のBL37XUで行った。試料は、古河電工製のポリイミドチューブ (内径800 μ m) にバライトジオポリマー複合体粒子を入れて測定した。ビーム径約900 μ mのX線 (エネルギー 7.1 keV) を用い、透過X線像をCMOSカメラで撮影した。ピクセルサイズは2048×2048 pixelsで、取得画像数は、360度で3600枚とした。暗画像と、試料がない状態での明画像を30回測定し、平均を取ってバックグラウンド等の補正をした。全測定時間は数分であり、得られた画像の空間分解能は0.65 μ m程度である。画像再構成はCBP法により、その画像を各ピクセルの閾値に応じてバイナリー化した。これらの作業には、Image J ソフトを用いた。

X 線 CT 分析で得られた画像を図21に示す。ジオポリマー固化体内部に空隙は見受けられず、密に充填された状態になっていることがわかった。このことよりバライト粒子とジオポリマーには十分に親和性があるといえ、外部との接触面積が小さいこと及び上に示した圧縮強度試験の結果と合わせて、バライトを含むジオポリマー固化体の廃棄する際の安全性は十分であるといえる。このため、バライト共沈で放射性核種や有害元素を除去した後に、バライトをジオポリマー固化することで安全な処分が可能といえる。

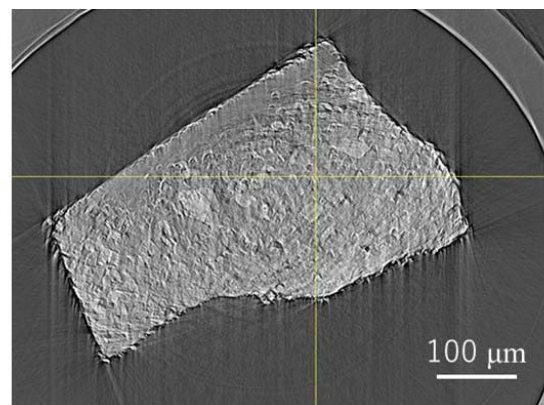


図21. バライト10wt.%を含むジオポリマーのX線CT断面透過像。

4.7. 炭酸イオンおよび硫酸還元環境下でのバライトの安定性

その他の検討として、炭酸イオンおよび硫酸還元環境下でのバライトの安定性を調べた。

炭酸イオンおよび硫酸還元環境下でのバライトの安定性について、地球化学的熱力学計算をThe Geochemist's Workbench (Aqueous Solutions LLC, USA)で行った。

まず硫酸イオンが硫化物に変化してバライトが溶出する可能性を検討した結果を図22に示した。Baがない系(左上)では、例えばpH = 7では、Eh = -0.2 V程度の時に、硫酸イオン種は硫化水素種に変化してしまう。しかし、Baが存在した場合(右上)、その様な変化が起こる条件はpH = 7程度でEh = -0.4 V程度の超還元状態となる。実際にこのような環境は、地層中でも殆ど存在し得ないと考えられるため、硫酸還元による影響でバライトが溶出することは殆どないと期待される。

また炭酸イオンと硫酸イオンの濃度比 $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ が1の場合(右上)、バライトはpH = 3.5以下で重炭酸イオンとの錯体として溶出する可能性がある。また $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比が10の場合(右下)では、pH = 4.2以下で同様の反応が起きる可能性がある。しかし、この計算は共存する CO_2 濃度が大気平衡よりも大きく上回っていること、また地下環境ではpHは通常アルカリ性であることから、このような反応でバライトが溶出する可能性は極めて低いと期待される。

以上のことから、バライトの地下環境での溶出は低いことが期待され、放射性核種を捕捉する媒体として十分な性質をもつことが期待される。ただし、炭酸イオンを多く含むセメントの場合、局所的に高濃度の炭酸イオンが生成する懸念があるため、バライトを固化して地下に埋設する場合、ジオポリマーによる固化との組み合わせが重要になると考えられる。

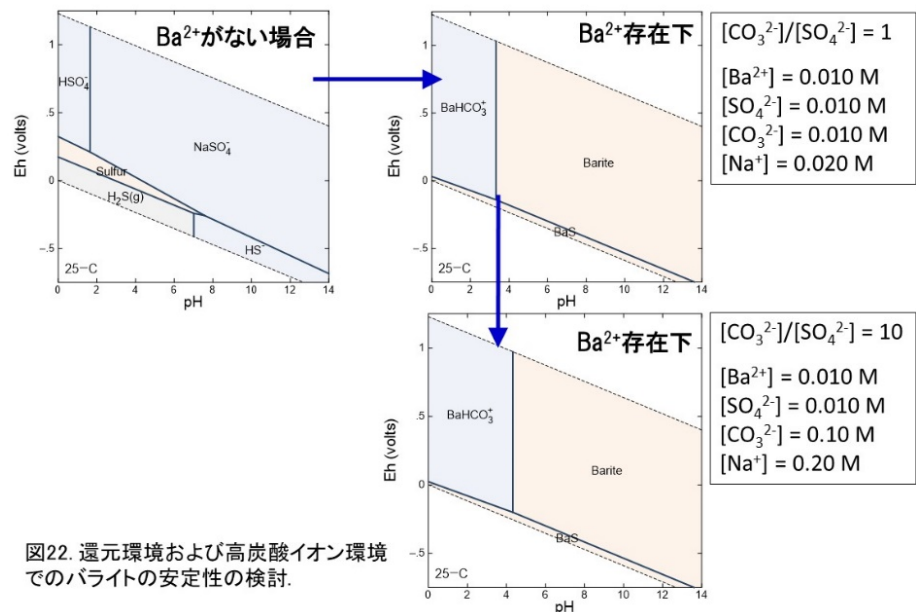


図22. 還元環境および高炭酸イオン環境でのバライトの安定性の検討。

4.8. バライト共沈法の実践的な手法の提案と製品化への取り組み

本研究に基づくと、バライト共沈法を一般的に利用する場合、以下のような方法が推奨される。ここで、処理剤の仕様として、塩化バリウムと硫酸ナトリウム混合させた資材とすることで、塩化バリウムが存在することによる劇物指定を受けない。資材の配合は、4.5節で検討した通り、目的によって異なる。

処理方法として、以下が推奨される。

- (1) 処理剤を必要量計量。
- (2) 試料水中に処理材を添加して30分間ほど良く攪拌する。
- (3) 24時間以上室温で静置した後、ミリポアフィルターでろ過を行い、バライトを回収する。
- (4) (1)における塩化バリウムと硫酸ナトリウムの混合比は、陽イオンを対象とする場合、モル比で1:1でよい。一方、陰イオンを対象とする場合には、塩化バリウムと硫酸ナトリウムの混合比をかえた2つの処理剤が必要になり、2つの添加の時間間隔を1時間程度設けるのがよい。

現在、このような処理剤の製品化について、日鉄住金セメント(株)、堺化学(株)と共同で計画している。特に放射性ストロンチウムの除去においては、本バライト共沈法よりも優れた方法はないと考えられ、今後精力的に展開し、行政にも検討いただけるよう活動したいと考えている。

また、その際に重要となるコストであるが、このようなバライト共沈法に用いる処理剤では、無水塩化バリウムと無水硫酸ナトリウムが原料資材となる。市場調査によると、これらのコストは、無水塩化バリウムが3500円/kg、無水硫

酸ナトリウムが450円/kg程度である。これらを1:1で混合し、混合比・梱包費を見積ると、(原価) = 3500円 × 0.5 + 450円 × 0.5 + 混合費・梱包費125円 = 2100円/kg程度のコストとなる。これに東大TLOライセンス料、企業の管理費・利益、輸送費などを加えると、販売価格として、3000円/kg程度となると見積られる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

バライト(硫酸バリウム)は、水への溶解度が非常に低く、広いpH・酸化還元状態(Eh)・温度・圧力で安定であり、強酸にも侵されない物質である。また、多形をもたず、変質・再溶解が起きない上に、密度が高くて沈降しやすいため、共沈法において生成した沈殿の分離が容易である上、放射線に対する遮蔽効果も期待できる。このように、共沈による元素の除去に適したバライトであるが、放射性核種の除去に応用された例は、近年のラジウム(Ra)への適用を除くと殆どない。そこで本研究では、このバライトによる共沈法を様々な放射性核種や有害元素に適用することを目指して、基礎的な共沈機構の解明、共沈による除去法の最適化、実際の適用にあたっての課題解決(単独では劇物であるBa²⁺を溶液中に残さない方策)などに着目しながら、バライト共沈を用いた放射性核種の除去および固定化に関する研究を進めた。

まず、様々なイオンのバライトへの取り込み(分配係数や除去率で評価)を調べ、イオン半径に対する依存性を見出し、陽イオンではBa²⁺に類似したイオン半径を持つイオン、陰イオンでは硫酸イオンに類似したサイズ・形態を持つイオンで、分配係数K_dが大きくなることを見出した。この傾向に基づき、バライト共沈は、放射性核種として重要なストロンチウム(Sr²⁺)やセレン(Se; 亜セレン酸、セレン酸)の除去に有効であることが示された。EXAFS法や量子化学計算を用いた構造解析・安定化エネルギーの検討からも、SrやSeの取り込みがBaやSの置換で生じていることを明らかにした。こうした実際に固溶体が生成していることを示したことは、一度共沈したこれらのイオンの再溶出が起きにくいことを示す。同様にセシウム(Cs)やヨウ素についても検討を行ったが、上記のイオン半径への依存性から予想される通り、これらのイオンに対するK_dは、大きくはなかった。ただ、以下に述べるパラメータ最適化により、CsなどのK_dの向上はある程度可能であった。

次に、主にSrとSeを対象に、pH、過飽和度、イオン強度、共存イオン(主にCa²⁺)濃度、初期の[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]比などを最適化することにより、当初の実験条件よりも850-9000倍のK_dを得ることに成功した。特筆すべき点として、バライト共沈法は、他の方法に比べてイオン強度に対する依存性が小さく、高イオン強度下でもK_dの低下がみられないため、海水への適用が容易である点が挙げられる。また、特にCa²⁺を添加した場合に、バライトの格子が歪むことで、Se化学種の中でも硫酸イオンとイオン形状が異なり不適合な亜セレン酸(SeO₃²⁻)のK_dが著しく増加した点は、科学的にも新しい発見である。さらにCaを置換したバライトを合成した場合、後から添加したSrがイオン交換によりCa置換バライトにイオン交換(Caと交換)されることも見出し、これも科学的に新しい発見であった。以上のうち、調整が容易なpHと[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]比に着目して条件を最適化した結果、海水中の放射性Srをバライト共沈法で完全に除去できることを見出した(海水100 mLに対してバライト50 mg程度の割合で可能)。またバライトでは一度取り込まれた場合、溶出はほぼ無視できる点も重要である。

このようなバライト共沈法であるが、1点だけ、硫酸バリウム以外のBa化合物は劇物に指定されているという短所がある。処理剤の作成においては、塩化バリウムと硫酸ナトリウムを混合した混合物を処理剤とすることで、劇物の指定はうけない。そのため、残る問題は、共沈を行った溶液中にBaが残存してはいけないという点である。上記の[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]比の点からは、この比が1より小さければ、Ba²⁺の残存量は1 ppm以下であることを確認した。この点に着目した網羅的な研究から、[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]=1は、陽イオンの除去には十分であるが、亜セレン酸、セレン酸などの陰イオンの除去には、[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]=1.4の条件が必要であることが分かった。そこで、処理剤を2段階に添加する方法を確立した。まず[Ba²⁺]/[SO₄²⁻]=1.4の条件で共沈を行った後で、硫酸ナトリウムを追加で添加し[Ba²⁺]/[SO₄²⁻] < 1にする2段階の共沈操作を行うと、陽イオンと陰イオンのいずれもが除去できることが分かった。このような2段階処理法を用いれば、様々な陽イオンと陰イオン(例:ヒ素、モリブデン、タングステン、バナジウム、鉛、ビスマスなど)の同時除去が行えることが分かった。

バライトが安定で再溶解しないことを活かして、バライトをそのまま地層処分に用いることも有望な案である。現在用いられている共沈剤である水酸化鉄や炭酸カルシウムでは、いったん共沈して除去したイオンを再溶解させてから、再度地層処分のための処理を行う。もしバライトをそのまま固化体と混合し地層処分に用いることが

できれば、余分な工程を経る必要がなく、効率化が図れる。ただし、バライトは高濃度の炭酸イオンが存在する場合に溶解する可能性がある。また深地層の還元環境におかれ硫酸イオンが還元された場合にも、溶解する可能性がある。これらは熱力学計算により生じる可能性が低いことを本研究で示すと共に、バライトを固化する物質として、炭酸イオンを含むセメントではなく、カオリナイトを主体とするジオポリマーを利用することを提案する。バライトとジオポリマーについては、圧縮試験やX線CT分析から、十分な親和性があり空隙構造が存在しないことを確かめた。以上のことから、放射性核種を捕捉したバライトの処理法として、そのまま地層処分する手法として、今後有望になることが期待される。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

既に述べた通り、バライト共沈法は、放射性核種やその他の有害元素の除去剤として極めて有望な性能を保持すると共に、地層処分にもそのまま用いられる可能性があるという特性を持つ。このような処理剤は他に例がなく、福島第一原発の汚染水のみならず、今後日本が半永久的に抱える放射性廃棄物の地層処分に係る基礎技術として、バライト共沈を用いた手法の採用・開発が大いに期待される。

こうした点に鑑み、我々は既に製品化について、日鉄住金セメント㈱、堺化学㈱と共同で推進しており、製品化した場合の製品価格の見積もりなども行っている。特に放射性ストロンチウムの除去においては、現状では本バライト共沈法に優る方法は少ないと考えられ、今後精力的に展開し、行政にも検討いただけるよう活動したいと考えている。

また本研究のような取り組みを背景にして、高橋は日本学術会議の放射性核種による汚染に係る環境浄化の基礎科学に関する委員会に特任連携会員として参画し、2017年の提言「放射性核種汚染の環境浄化に関する国際共同基礎研究の推進」の策定に貢献した。今後こうした提言が活かされて、放射性核種汚染の環境浄化の研究が活発に行われると共に、その成果が行政に活用されることを期待する。

6. 国際共同研究等の状況

日本学術会議の「放射性核種による汚染に係る環境浄化の基礎科学に関する委員会」の提言「放射性核種汚染の環境浄化に関する国際共同基礎研究の推進」に基づき、フランスSubatech研究所/ナント大学のB. Grambow教授や米国ワシントン州立大学のS. B. Clark教授との共同研究を推進中で、特にバライトを用いたラジウムの除去についての研究を重点的に推進している。特に、高橋の研究室で博士の学位を取得した徳永紘平は、本研究の推進により日本原子力研究開発機構（JAEA）の研究員に採用され、現在JAEAの人形峠環境技術センターに配属され、ラジウムやその他の放射性核種のバライト共沈法による除去に関する研究を発展させている。上記のGrambow教授は、フランスで常勤しているが、徳永博士が兼務で所属しているJAEA先端基礎研究センター界面反応場グループのグループリーダーも勤めており、これらを通じて国際共同研究を今後とも推進していく予定である。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) K. TOKUNAGA and Y. TAKAHASHI: Environmental Science & Technology, 51(16), 9194–9201 (2017), Effective removal of selenite and selenate ions from aqueous solution by barite.
- 2) K. TOKUNAGA, N. KOZAI, and Y. TAKAHASHI: Journal of Hazardous Materials, 359, 307-315 (2018), A new technique for removing strontium from seawater by coprecipitation with barite.
- 3) K. FUKUSHI, S. MIYASHITA, T. KASAMA, Y. TAKAHASHI, and S. MORODOME: Journal of Hazardous

Materials, 371, 370-380(2019), Superior removal of selenite by periclase during transformation to brucite under high-pH conditions.

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 徳永紘平、田中万也、高橋嘉夫、川島正吾、Lee Sang-Ho、岡村裕之：SPRING-8利用課題実績報告書、2017B1219（2017）
「バライト（BaSO₄）への共沈反応を用いた放射性核種の効果的な処理法の確立」
- 2) 高橋嘉夫、Lee Sang-Ho：SPRING-8重点産業利用課題成果報告書（2018B）印刷中（2019）
「有害な陰イオンの除去法開発におけるXAFS法による除去機構解明に基づく高効率化」
- 3) 高橋嘉夫、地球化学、52、1-28（2018）
「分子地球化学：原子分子レベルから地球や環境をみる面白さ・重要性（日本地球化学会賞受賞記念論文）」

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 徳永紘平、高橋嘉夫、香西直文：2018日本放射化学学会年会・第62回放射化学討論会（2018）
「バライト（BaSO₄）を用いた放射性核種の効果的な処理法の開発」
- 7) 徳永紘平、高橋嘉夫、香西直文：2018年度日本地球化学会第65回年会（2018）
「バライト（BaSO₄）への共沈反応を用いた放射性核種の効果的な処理法の確立」
- 8) 徳永紘平、高橋嘉夫、香西直文：2017年度日本地球化学会第64回年会（2017）
「バライト（BaSO₄）への共沈反応を用いた有害元素の効果的な除去法の確立」
- 9) 大石徹、高橋嘉夫、徳永紘平:第7回 環境放射能除染研究発表会
「バリウム系放射性ストロンチウム処理資材」
- 10) 徳永紘平、香西直文、高橋嘉夫、小原義之：日本鉱業協会（2018）
「バライト(BaSO₄)を用いた放射性核種の効果的な処理方法の確立」
- 11) K. TOKUNAGA, Y. TAKAHASHI, and N. KOZAI: American Chemical Society Spring 2019 National Meeting & Exposition, Orlando, USA, 2019
「A New technique for removing oxyanions from aqueous solution by coprecipitated with barite」

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) G. STEINHAUSER, A. BRANDL, and T. E. JOHNSON: Sci. Total Environ., 470–471, 800–817 (2014)

Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts.

- 2) N. YOSHIDA, Y. TAKAHASHI: *Elements*, 8, 201–206 *Elements*, 8 (2012) 201–206
Land-surface contamination by radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident.
- 3) 飯田芳久、中土井康真、山口徹治：原子力バックエンド研究、24, 53-64 (2017)
汚染水処理二次廃棄物保管容器の健全性に関する調査
- 4) 東京電力ホールディングス：汚染水の浄化処理
<<http://www.tepco.co.jp/decommission/planaction/alps/index-j.html>> (accessed June 27, 2018)
- 5) 福島第一原子力発電所事故に関する調査委員会：日本原子力学会、(2013)
福島第一原子力発電所の汚染水処理について
- 6) 日本原子力研究開発機構：JAEA (1999)
わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 —地層処分研究開発第2次取りまとめ—
- 7) Y. JIA, and G. P. DEMOPOULOS: *Water Research*, 42, 661-668 (2008)
Coprecipitation of arsenate with iron(III) in aqueous sulfate media: “Effect of time, lime as base and co-ions on arsenic retention
- 8) 松鶴秀夫、和達嘉樹、橋野利雄：RADIOISOTOPES, 21, 333-337 (1972)
水酸化鉄 (III) 共沈による水溶液からの²³⁹Puの除去
- 9) C. ZHU: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 3327–3337 (2004)
Coprecipitation in the barite isostructural family: 1. Binary mixing properties
- 10) M. KLINKENBERG, F. BRANDT, U. BREUER, and D. BOSBACH: *Environmental Science & Technology*, 48, 6620-6627 (2014)
Uptake of Ra during the Recrystallization of Barite: A Microscopic and Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry Study
- 11) S. BOUHLASSA and F. SALHAMEN: *Radiochimica. Acta.*, 100, 389–393, (2012)
Coprecipitation of europium with barium sulphate
- 12) G. N. BREIT, E. C. SIMMONS, and M. B. GOLDHABR: *Chemical Geology*, 52, 333–336 (1985)
Dissolution of barite for the analysis of strontium isotopes and other chemical and isotopic variations using aqueous sodium carbonate
- 13) Y. TAKAHASHI, A. MANCEAU, N. GEOFFROY, M. A. MARCUS, and A. USUI: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 984-1008 (2007)
Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides
- 14) E. CURTI: *Applied Geochemistry*, 14, 433–445 (1999)
Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data
- 15) J. GERTH: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 363-371 (1990)
Unit-cell Dimensions of pure and trace metal-associated goethites
- 16) J. KANDA: *Biogeosciences*, 10, 6107-6113 (2013)
Continuing ¹³⁷Cs release to the sea from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant through 2012
- 17) 中山卓也、川戸喜実、大杉武史、嶋崎竹二郎、花田圭司、鈴木真司、榊原哲朗、中澤修、目黒義弘：JAEA-Technology 2014-046、56 頁(2015)
焼却灰のセメント固化試験手引書

III. 英文Abstract

A study on the removal and fixation of radionuclides by coprecipitation with barite

Principal Investigator: Yoshio TAKAHASHI

Institution: The University of Tokyo
Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, JAPAN
Tel: +81-3-5841-4517 / Fax: +81-3-5841-8791
E-mail: ytakaha@eps.s.u-tokyo.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Barite, Coprecipitation, Radionuclides, Removal, Mechanistic analysis, Commercialization

Effective sequestering methods are essential for the treatment of various ions included in radioactive waste water in Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant and general radioactive wastes, in particular for highly soluble elements such as strontium (Sr) and selenium (Se). We here focus on the coprecipitation of various elements into barite (BaSO_4) to develop a technique for effective removal of various elements from aqueous solutions due to its unique characteristics such as (i) extremely low solubility, (ii) incorporation of numerous elements because of the large ionic radii of substituted ions, (iii) high density compared to other minerals, which is an advantage for rapid sedimentation, and (iv) high crystal stability under wide ranges of pH, redox potential, temperature, and pressure conditions. The uptake of various ions by the barite coprecipitation method was examined to understand their mechanism by the dependence of the distribution coefficient on ionic radius, extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy, and quantum chemical calculation, which revealed immobilization of various trace elements into the lattice of barite. The coprecipitation method with barite was optimized through by studying various factors controlling effective removal mainly for Sr and Se such as pH, saturation state, ionic strength, competitive ions such as Ca^{2+} , and $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ratio in the initial aqueous solution. Among them, addition of Ca^{2+} causing distortion of barite structure improved (i) incorporation of selenite ion into the structure and (ii) ion-exchange reaction of Sr^{2+} with Ca^{2+} initially contained in barite. The uptake of cations and anions was found to increase and decrease with the increase of the $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ratio, respectively. As a result, high removal efficiency from seawater (more than 90%) was achieved for Sr and Se, showing that barite is a reliable material for removals of various ions. More practical methods were developed for the barite coprecipitation method, in which barium ion must not remain in the treated water due to the toxicity of barium compounds except for barite. Thus, two-steps coprecipitation method was developed here consisting of (i) removal of anions under high $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ratio condition and (ii) subsequent removal of cations under low $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ratio condition by the addition of sodium sulfate in the first and second steps, respectively. This method solved the toxicity problem of Ba^{2+} and achieved simultaneous removal of various ions as a practical method that can be applied to treatment of various wasted waters, even on a commercial basis.