

課題番号：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」

東京大学 大学院理学系研究科

高橋 嘉夫

研究期間: 平成29-30年度
累積予算額(直接経費): 23,102千円

1. 本研究の背景・目的と研究体制

2. 本研究の主な成果

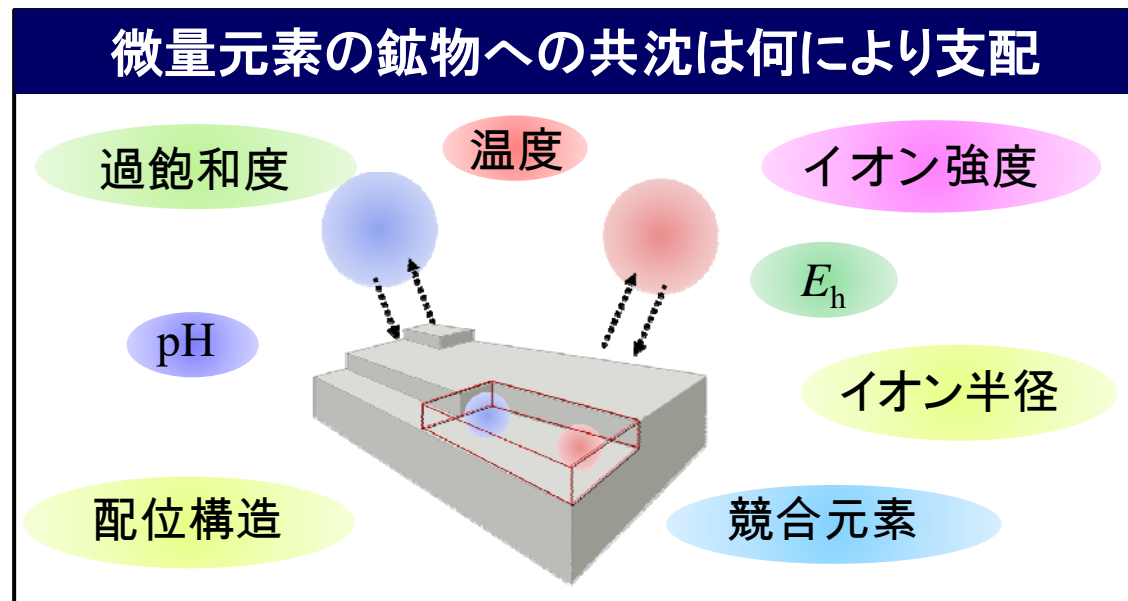
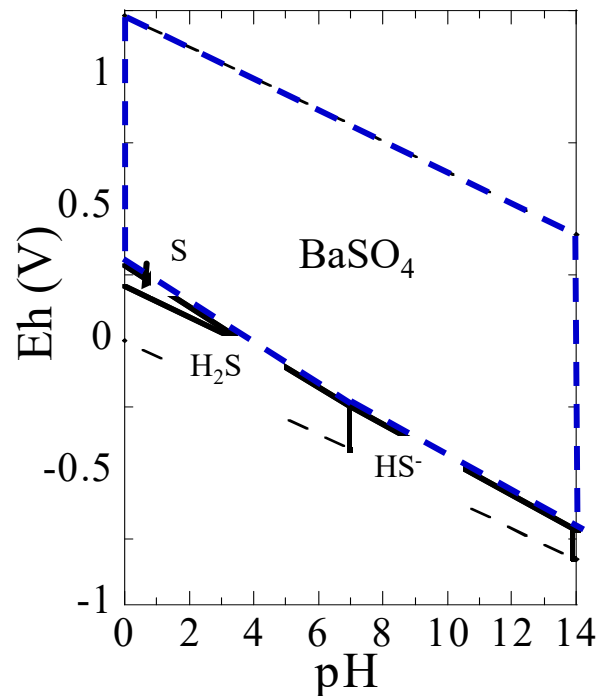
3. 本研究成果の主な活用

4. まとめ

バライトの性質とその応用

バライト(重晶石: BaSO_4)

- 地球上の様々な環境で沈殿する鉱物
- 様々な微量元素を結晶格子内に特徴的に取り込む
→ 過去の地球化学的環境の復元の指標に利用
- 多形を持たず、広いEh、pH、温度範囲で沈殿する安定な鉱物
地球からヒントを得て、**バライトを有害元素を効果的に処理する除去剤として利用**



本研究の背景：福島第一原発の汚染水問題

福島第一原発の汚染水問題に解決に向けて 核種除去技術の確立が喫緊の課題

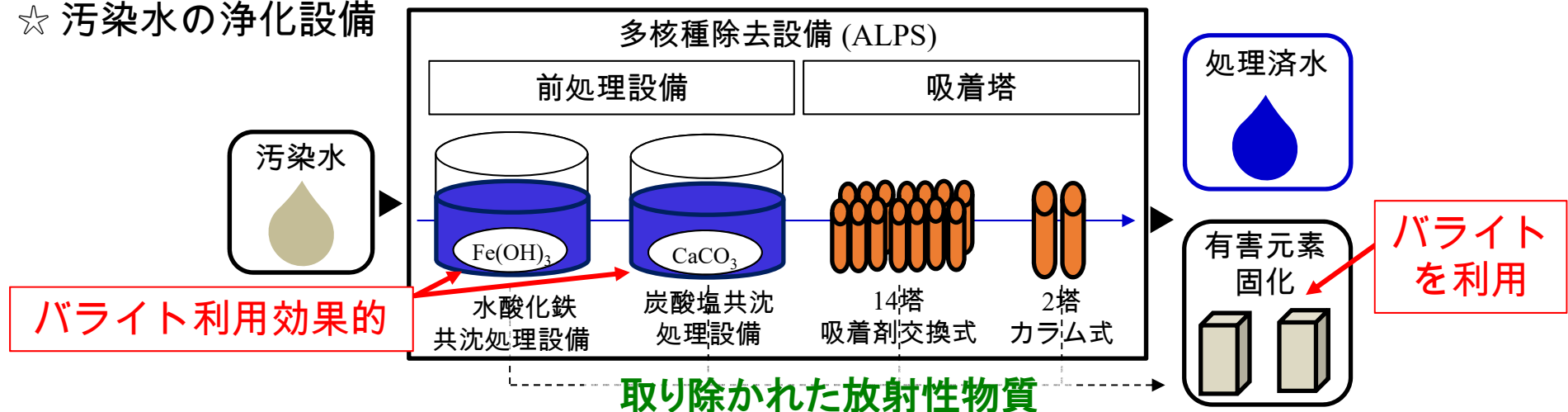
- 多核種除去設備 (ALPS) を用いているが、いくつかの核種は除去が不十分。
- 約30年後の廃炉にいたるまで、汚染水は出続ける。より効率的な方法探索。
- 溶液中から取り除かれた核種は固化体中に安定化した後処分される。

除去が困難な放射性核種: ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{129}I , ^{79}Se

除去技術が必要なイオン: Sr^{2+} , Cs^+ , I^- , IO_3^- , SeO_4^{2-} , SeO_4^{2-}

* ReはTcと化学的挙動が類似しており、安定同位体がないTcのアナログとしてしばしば用いられる。

☆ 汚染水の浄化設備

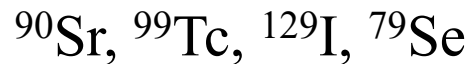


本研究の背景：放射性廃棄物の地層処分問題

放射性核種の地層処分に向けて 核種除去技術の確立が喫緊の課題

今後原発が稼働しなくても、既に大量に蓄積されている放射性核種の処理
処分においても、よりよい核種の除去・回収法の確立が急務

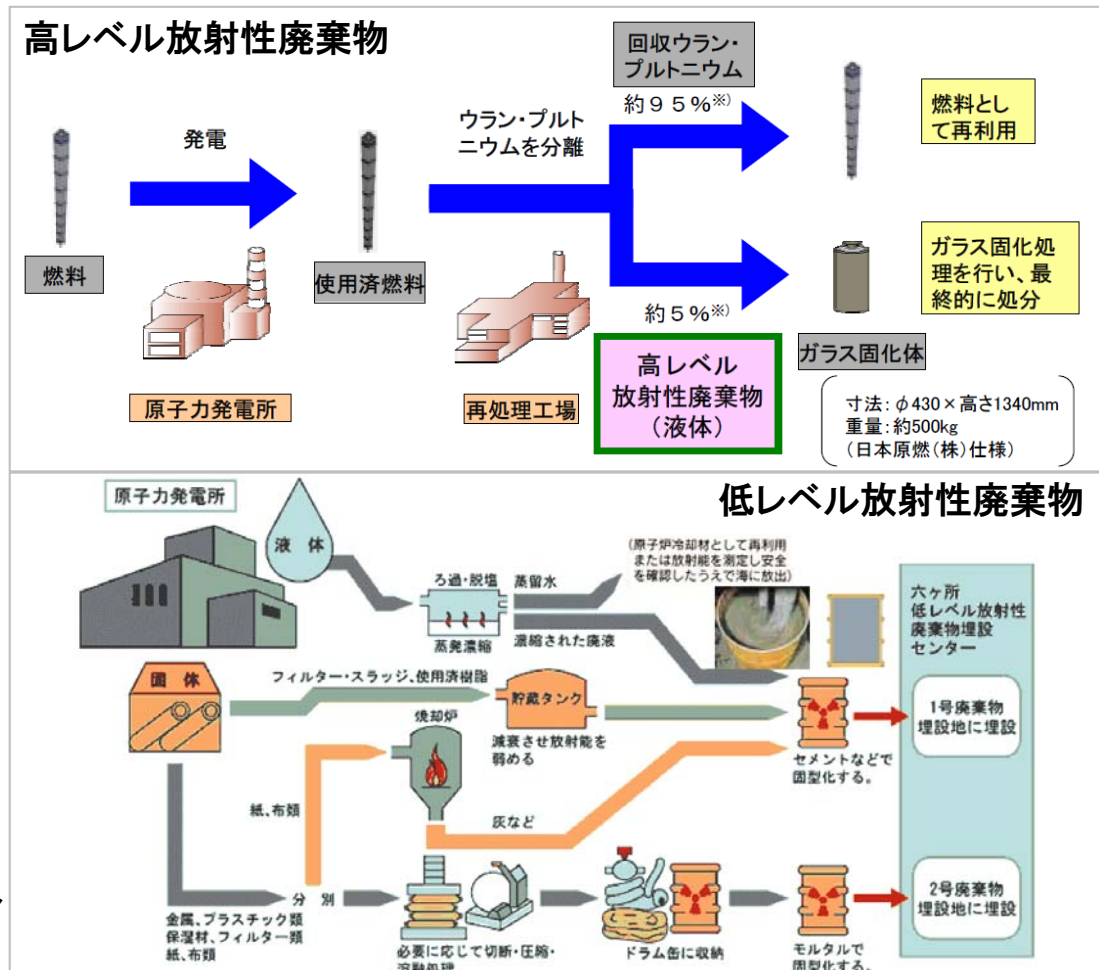
放射性廃液（濃硝酸溶液などを含む）中で除去が困難な放射性核種：



除去技術法の確立が必要なイオン：



放射性廃棄物の処理・処分
（資源エネルギー庁資料より）



本研究の着眼点と独創性： バライト共沈を用いた放射性核種の除去法の確立

☆ 共沈 (Coprecipitation)とは...

溶解度に達していないために本来は水中に安定に溶存している化学種が他の難溶性成分(鉱物)の析出に伴い、沈殿中に取り込まれる現象

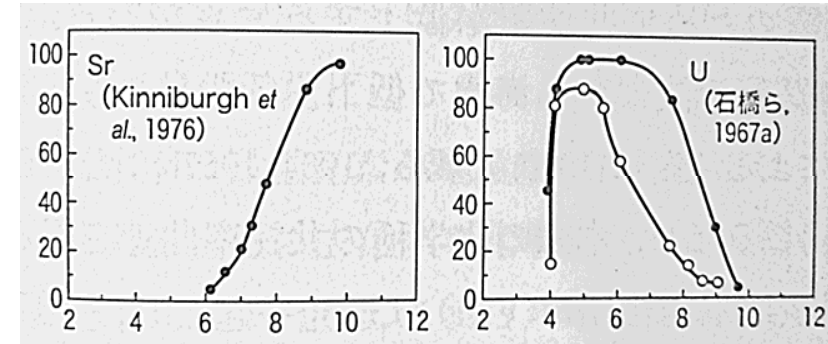
既往技術1：水酸化鉄共沈 (ALPS)

- ・ ウランの回収
- ・ **高い元素の回収率**を持つが、環境変化(pH、Eh)に伴い**容易に溶出**
→ **除去剤としては不適切**

既往技術2：炭酸塩共沈 (ALPS)

- ・ 酸により**容易に溶出**

水酸化第二鉄共沈によるpH-共沈率曲線



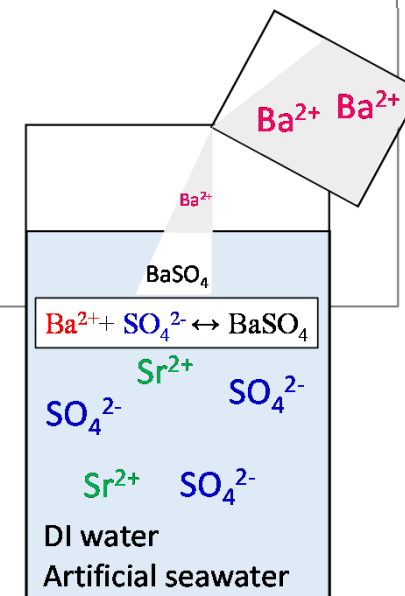
水酸化第二鉄と共沈する金属イオン
Ag, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Hg, La, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Ru, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, U, V, W, Y, Yb, Zn

本研究の着眼点と独創性: バライトが持つ特異な性質

☆ 本研究では、除去剤の鉱物としてバライト (BaSO_4) に着目

バライト(BaSO_4)の特徴

- (i) 水への溶解度が非常に低い ($K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10} \text{ M}^2$)
- (ii) 広いpH、酸化還元状態(Eh)、温度、圧力範囲で沈殿する安定な鉱物
 - ○ 強酸性でも沈殿し、様々な廃液に対応可能
 - アルカリ性でも沈殿し、ジオポリマー(固化体)生成条件でも安定
- (iii) 多形を持たず、変質・再溶解が起きない
 - ○ 固化体としてそのまま地層処分可能、地層中で長期間安定に存在
- (iv) 天然に産する安定な鉱物である
 - ○ 環境に優しく、無害な物質
- (v) Ba^{2+} の大きなイオン半径
 - ○ 様々なイオンを安定に取り込むことができる
- (vi) 密度高く、容易に沈降し分離容易、遮蔽効果有り



バライトの共沈反応を用いた
放射性核種・有害元素の効率的な除去法の確立

本研究計画の研究体制

＜東京大学大学院理学系研究科＞

研究代表者: 高橋 嘉夫
(研究統括、EXAFS法)

研究分担者: 田中 雅人
(量子化学計算)

実験補助者: 水沼 丈也
(実験、EXAFS法)

博士研究員: 徳永 紘平

本申請書提出後に、徳永紘平氏の原研(JAEA)への就職が決まり、本研究に協力を頂けることになった。

＜日本原子力研究開発機構
(原研、JAEA)＞

徳永 紘平 博士研究員
(JAEA、修了生)

共同研究

就職

- ・ 高橋、田中雅、水沼、徳永の4名で本研究を推進
- ・ 高橋の元指導学生であるJAEAの徳永博士(JAEA)の協力

1. 本研究の背景・目的と研究体制

2. 本研究の主な成果

3. 本研究成果の主な活用

4. まとめ

バライト共沈による様々なイオンに対する除去

◆ 様々なイオンの分配係数 K_d

$$\text{分配係数: } K_d = \frac{\text{固体中の濃度 mol kg}^{-1}}{\text{溶液中の濃度 mol L}^{-1}}$$

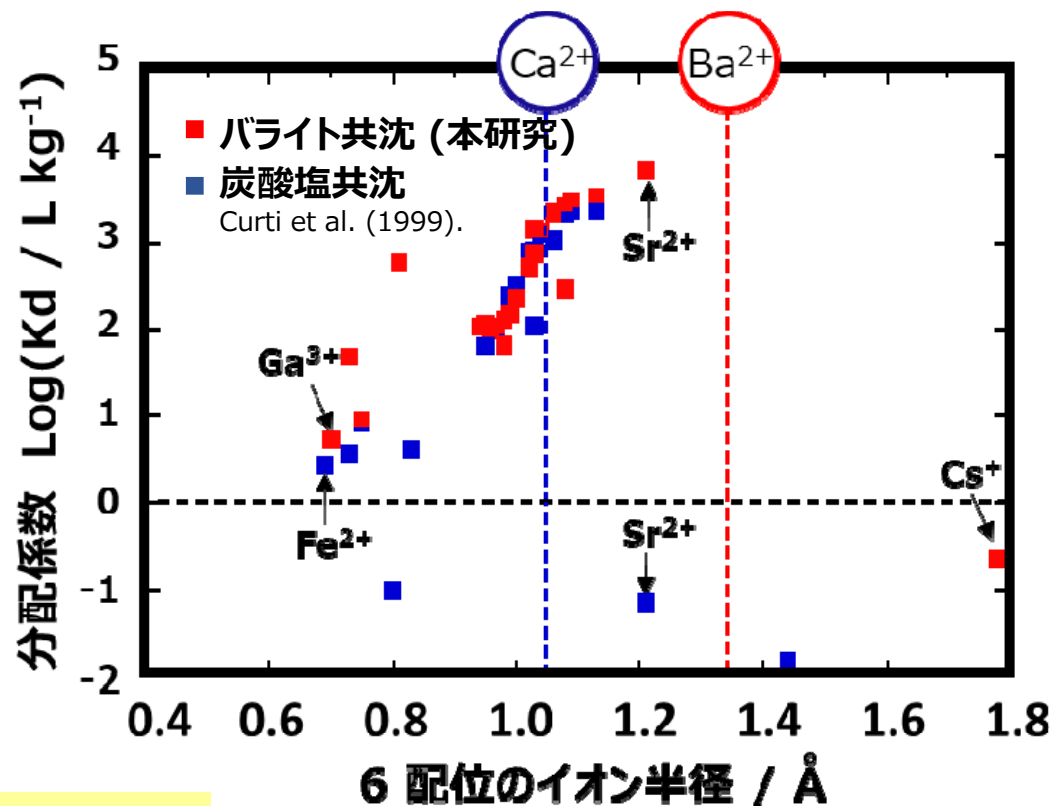
$\text{Log } K_d > 0$: 固体中に濃集
 $\text{Log } K_d < 0$: 溶液中に濃集

バライト共沈

⇒ 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

炭酸塩共沈

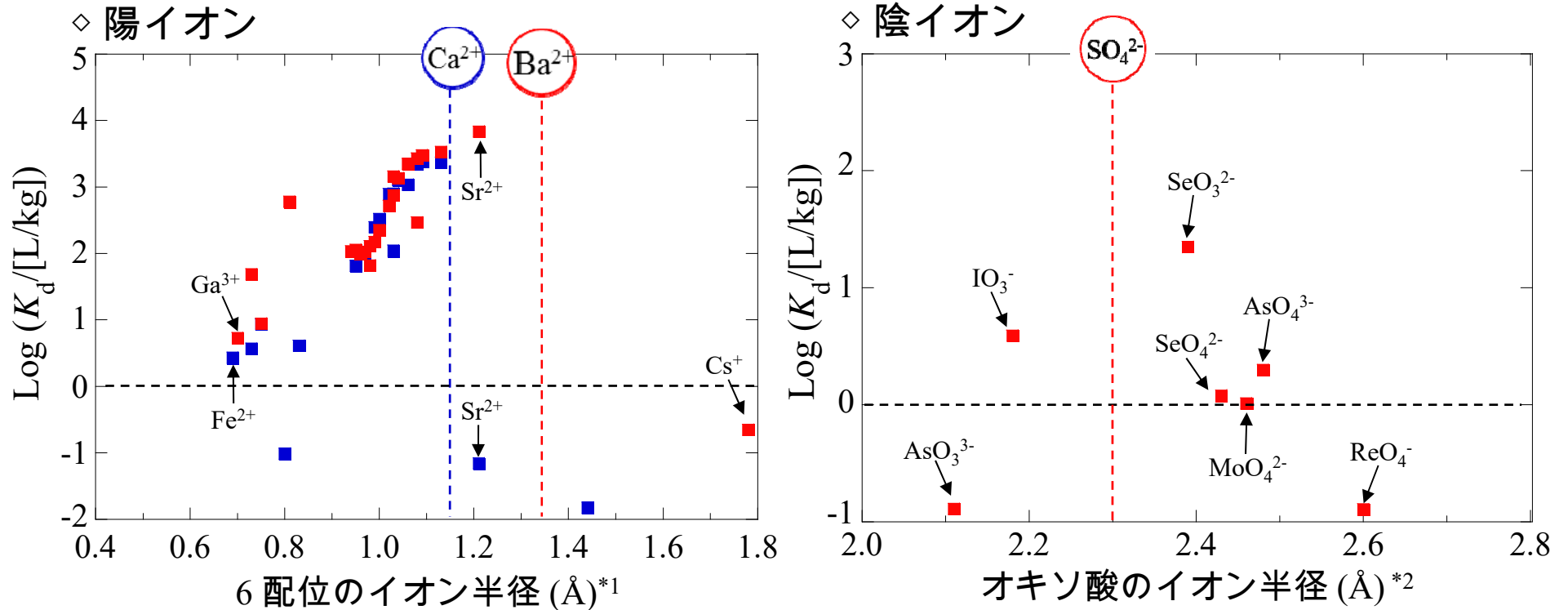
⇒ 類似の傾向が得られるが K_d
が最大となるイオン半径は、
バライトより小さい



- バライト: 様々なイオンと取り込む
- 特に Sr^{2+} でバライト共沈の優位性が高い

各元素のイオン半径と分配係数の関係

☆イオン半径と分配係数の関係 (全て本研究の測定値)

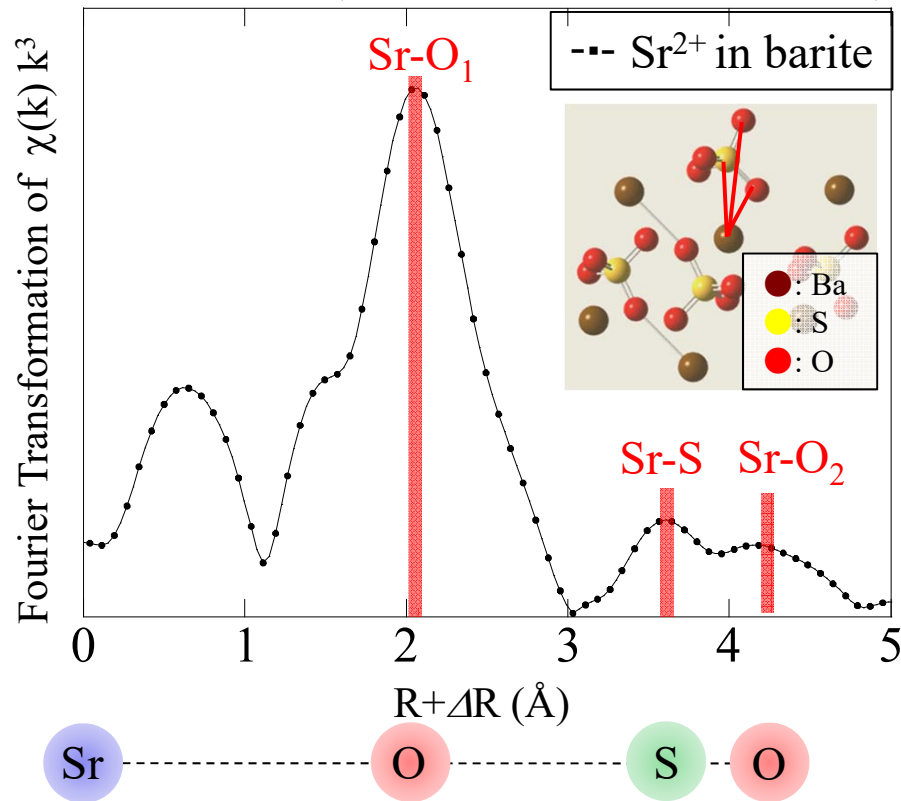


- ◆ 鉱物内の置換イオンの大きさに近いイオンほど多く取り込み
→ 置換されるイオンの半径 (Ba^{2+} 1.34 Å, SO_4^{2-} 2.30 Å) を境にして取り込みの傾向の逆転の確認
- ◆ セシウムやヨウ素 (ここでは主にヨウ化物) で実験

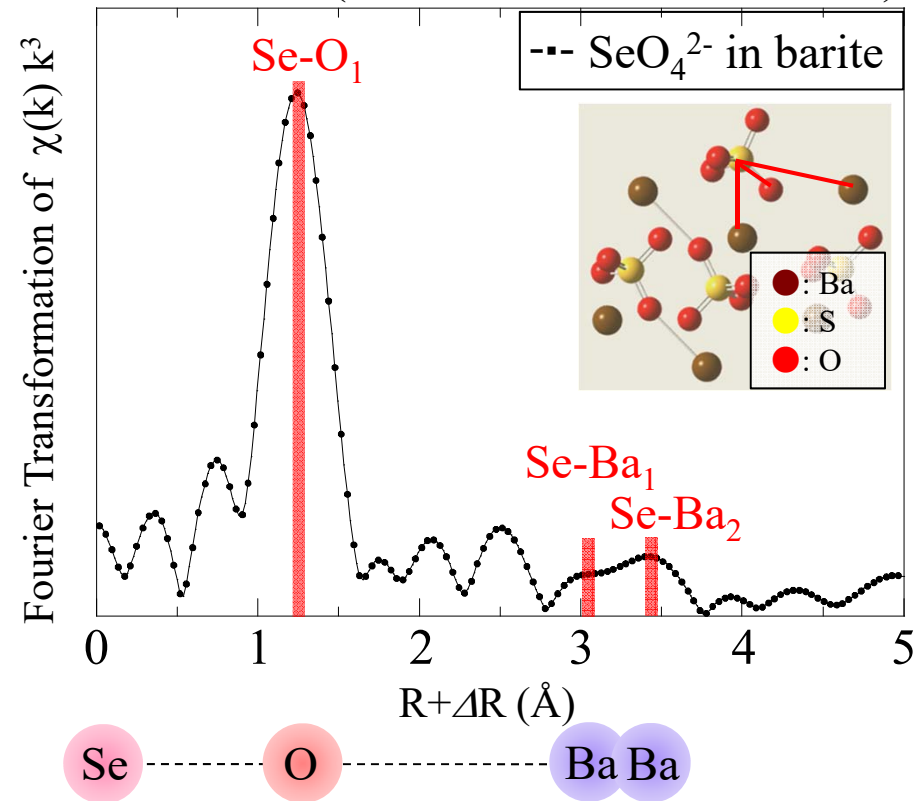
各元素の共沈時における置換構造: EXAFSの利用

☆ 各元素のバライト中での置換構造 @SPring-8, KEK-Photon Factory

◇ 陽イオン (バライト中のSrのEXAFS)



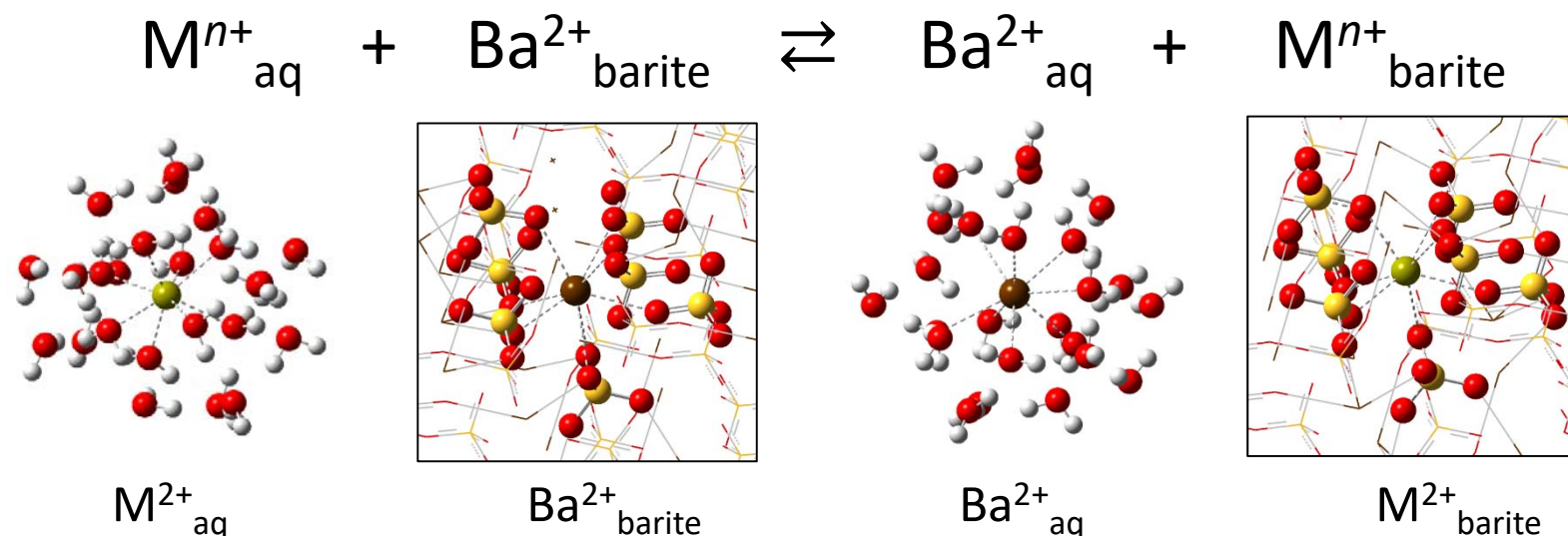
◇ 陰イオン (バライト中のSeのEXAFS)



- ◆ 陽イオンはバリウムイオンを置換して存在
- ◆ 陰イオンは硫酸イオンを置換して存在

各元素はバライト構造内に置換して取り込み

量子化学計算：陽イオン交換反応エネルギー ΔE_{subst}



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

負：置換しやすい
正：置換しにくい

アルカリ土類金属イオンとの置換反応エネルギー
 ΔE_{subst} (kcal/mol)

	Ba	Sr	Ca	Mg
ΔE_{subst}	0.0	-7.3	15.6	66.7

イオン半径が小さくなるほど置換しにくい
→実験の結果 ($\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \gg \text{Mg}$)と同じ傾向

計算レベル：
M06-2X/6-31G*; LANL2DZ

1. 本研究の背景・目的と研究体制

2. 本研究の主な成果

(1) 基本的な共沈機構の解明とその性能の向上
「バライトによるセレン、ストロンチウム、
ヨウ素(ヨウ素酸)などの取り込み」

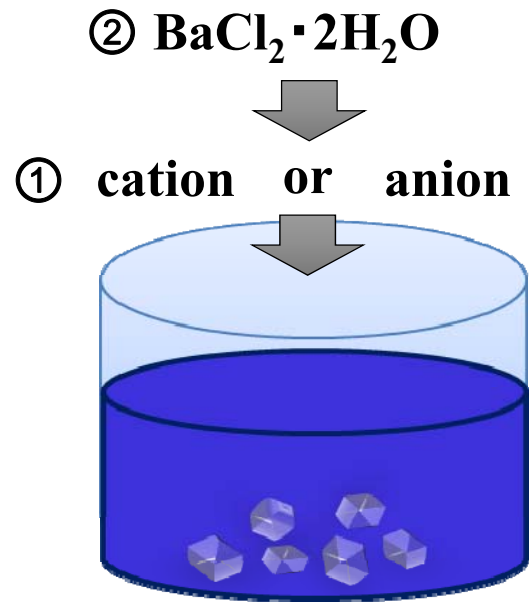
セレンについて

- 除去困難な放射性核種の1つ
(特にセレン酸 SeO_4^{2-})
- 特に海水からの除去は困難

バライト共沈でセレンを効率的に除去する条件の特定

特にセレン酸: SeO_4^{2-} と SO_4^{2-} の置換を利用

実験方法と分析手法



- * 実験期間 : 120 時間 (平衡)
- * pH: 2.0, 8.0
- * 溶液組成 : 低塩濃度水
- * 過飽和度: $\text{SI} = 4.2$
- * 硫酸イオン: 27 mM

実験後、固相・液相に対して分析...

- ◆ 分配係数による取り込み様式の評価

分配係数: K_d (L/kg)

$$= \frac{\text{固体中の濃度 (mol/kg)}}{\text{溶液中の濃度 (mol/L)}}$$

$\log K_d > 0$: 固体中に濃集

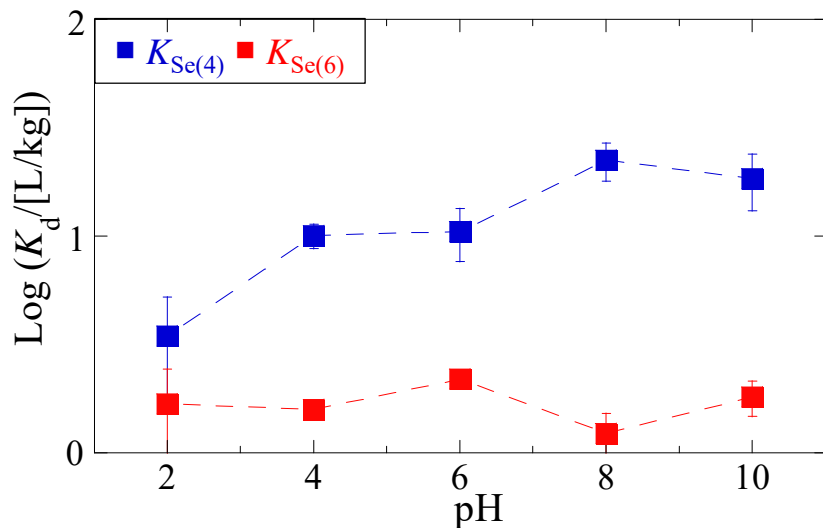
$\log K_d < 0$: 固体中に濃集

バライトに対する陽・陰イオンの分配様式の解明

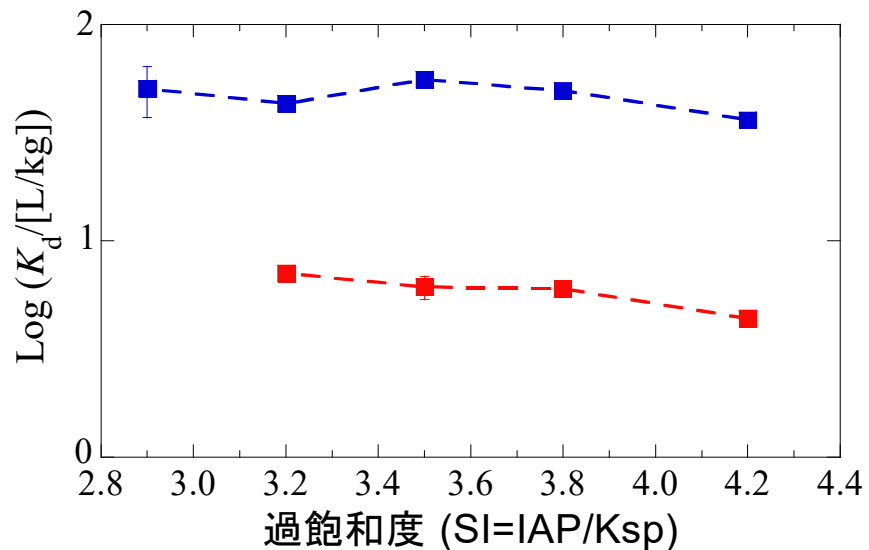
- 分配係数・格子定数・配位構造 -

溶液中からSeの効果的な除去に必要な条件の特定

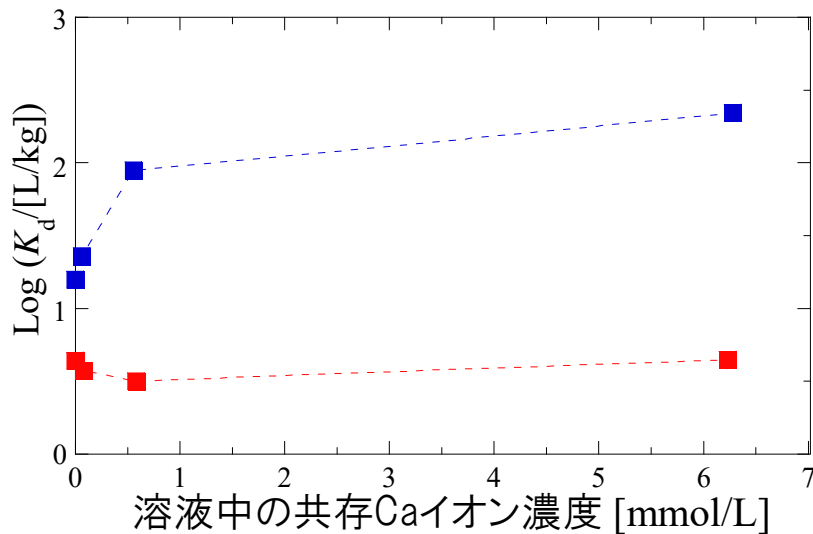
① pHによる分配への効果



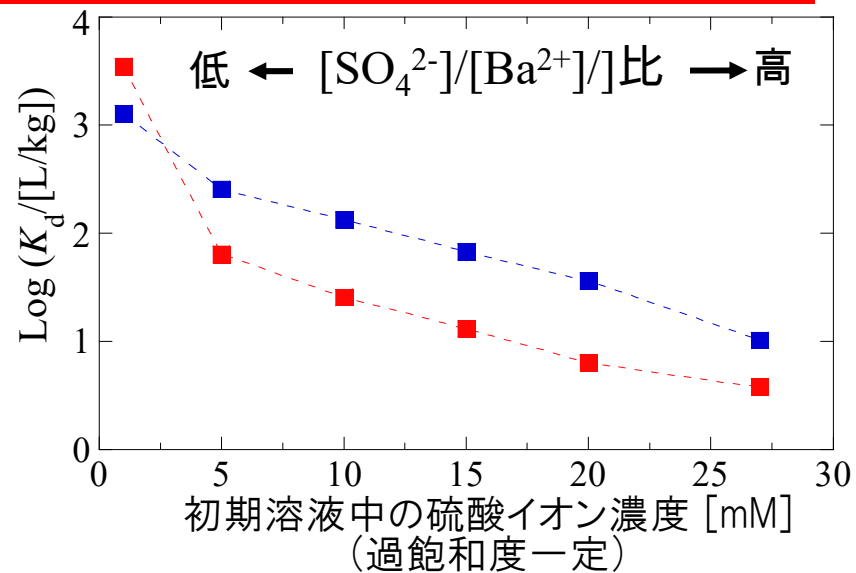
② 過飽和度(SI)による分配への効果



③ 共存Ca²⁺による分配への効果



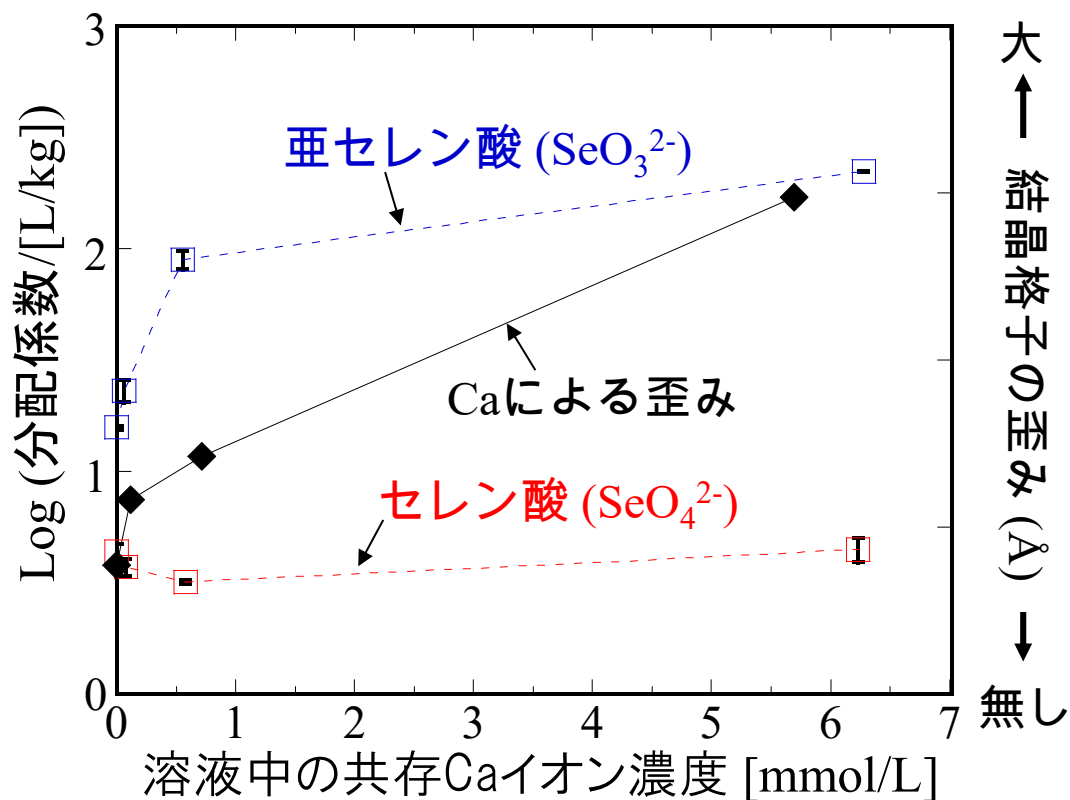
④ 硫酸イオンによる分配への効果



共存イオンによる結晶格子の歪みの効果

- 共存Ca²⁺によるSe 陰イオンの分配への効果 -

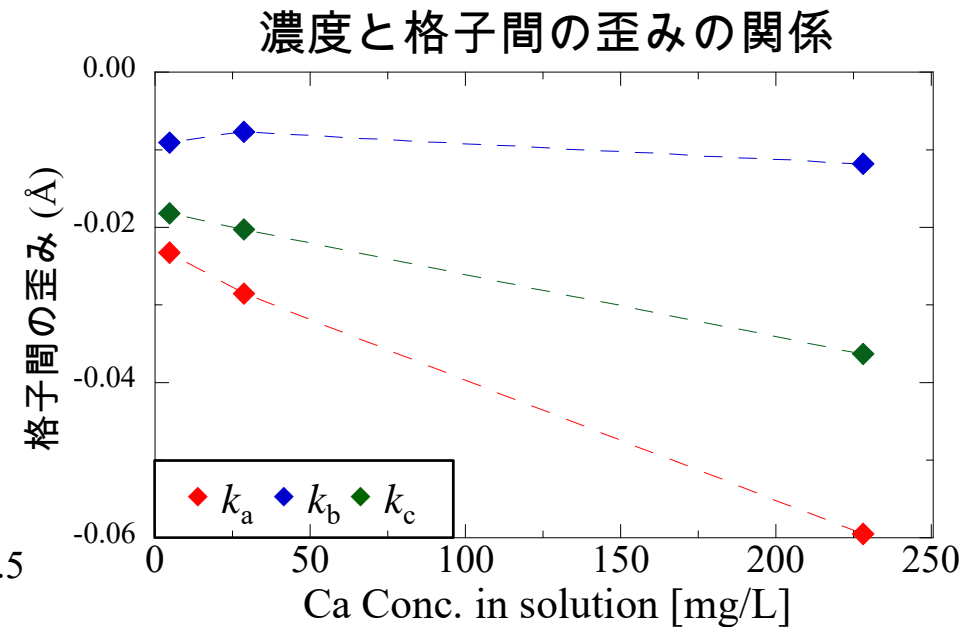
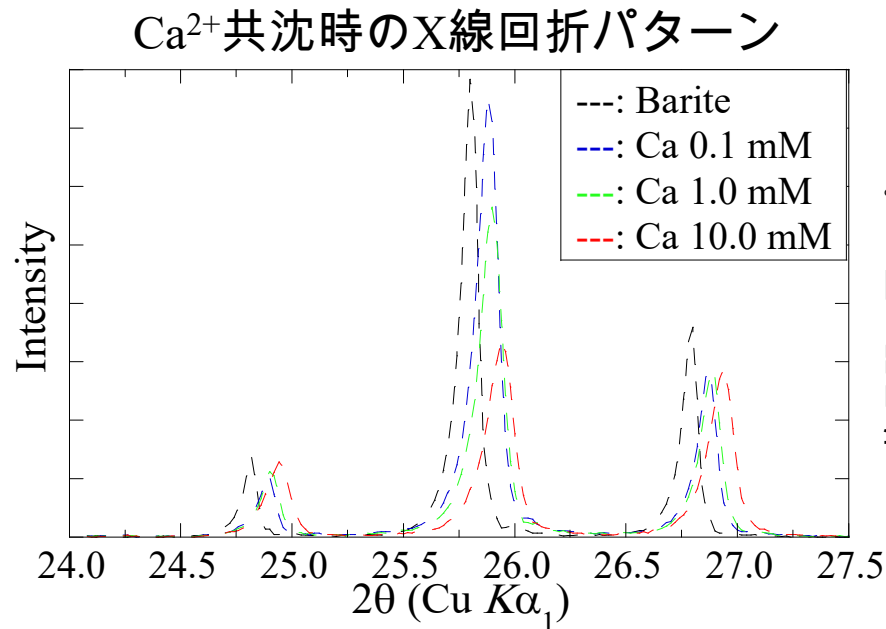
☆ 実験: Ba²⁺ + SO₄²⁻ + Ca²⁺ + SeO₃²⁻ or SeO₄²⁻ → 分配係数 ?, 格子定数 ?
変化



不純物として加えたCa²⁺による格子の歪みの効果により硫酸イオン(SO₄²⁻)と形が異なるSeO₃²⁻の分配係数は上昇

各元素の格子間歪みと分配係数の関係

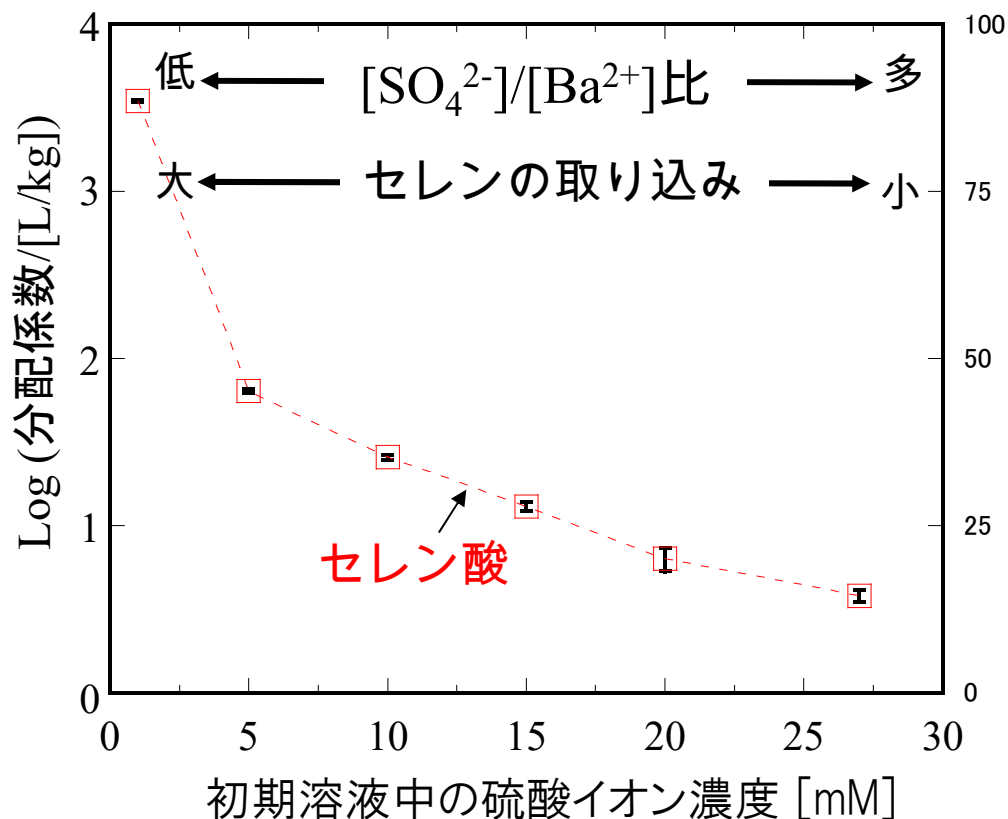
☆ 各元素共沈時のX線回折パターンと格子定数



- ◆ バライトへのCa²⁺の取り込みにより格子間の歪みは減少
- ◆ 格子間の歪みの変化は一番a軸の変化が大きい
→ 本実験においてa軸の変化に着目

水溶液中の硫酸イオンによる競合の効果 - 硫酸イオン濃度に応じた分配係数の変化 -

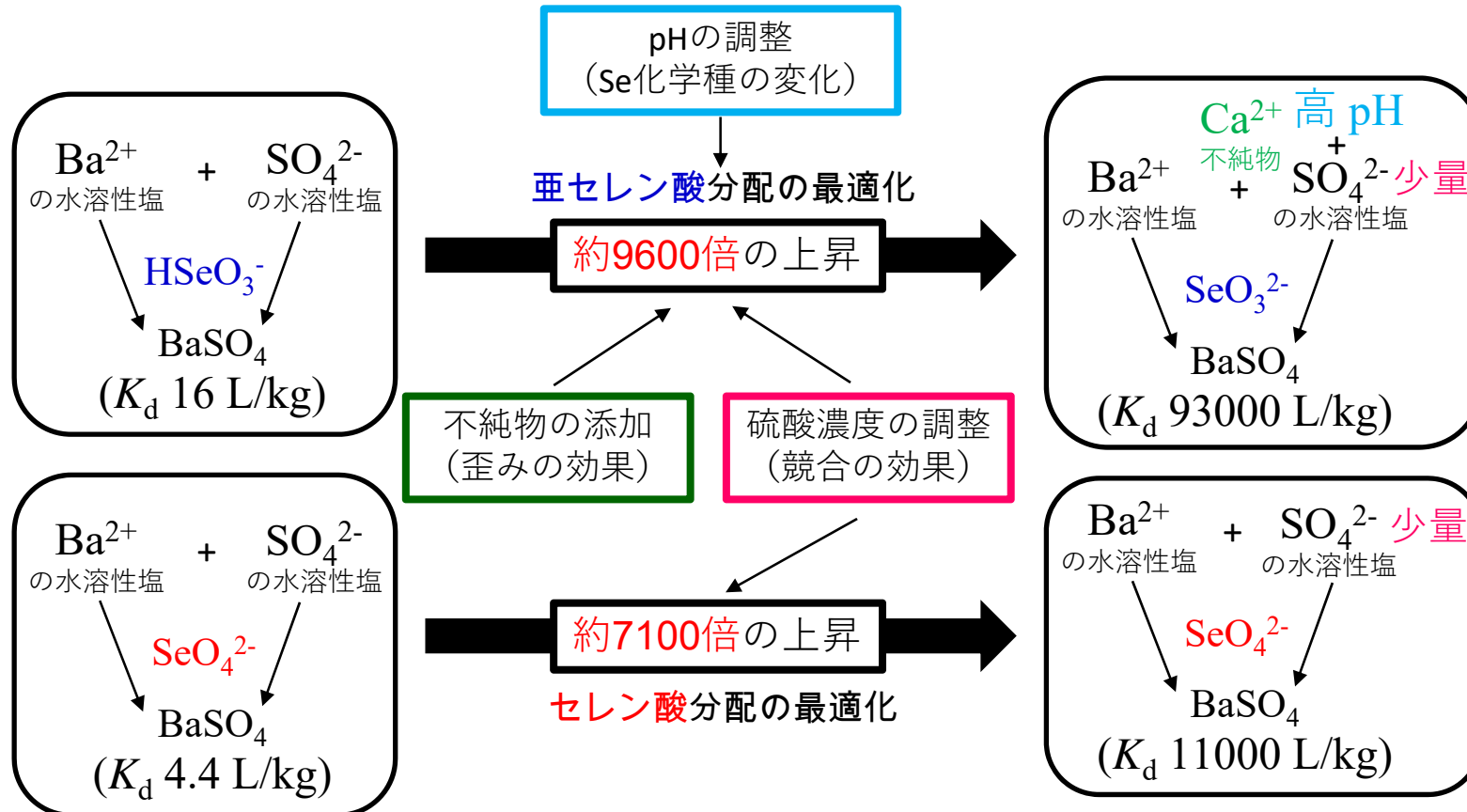
☆ 実験: $\frac{\text{Ba}^{2+}}{\text{変化}} + \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{変化}} + \text{SeO}_4^{2-} \rightarrow$ 分配係数 ?



SeO_4^{2-} に対して SO_4^{2-} が競合イオンとして働くため、硫酸イオンが少ない程、 SeO_4^{2-} はバライト中に多く取り込まれる

分配メカニズムの解明による Se 陰イオンの除去効率の上昇

少ない沈殿量のバライト (340 mg/L) に溶液中のSe (1 mg/L) の9割以上が濃集

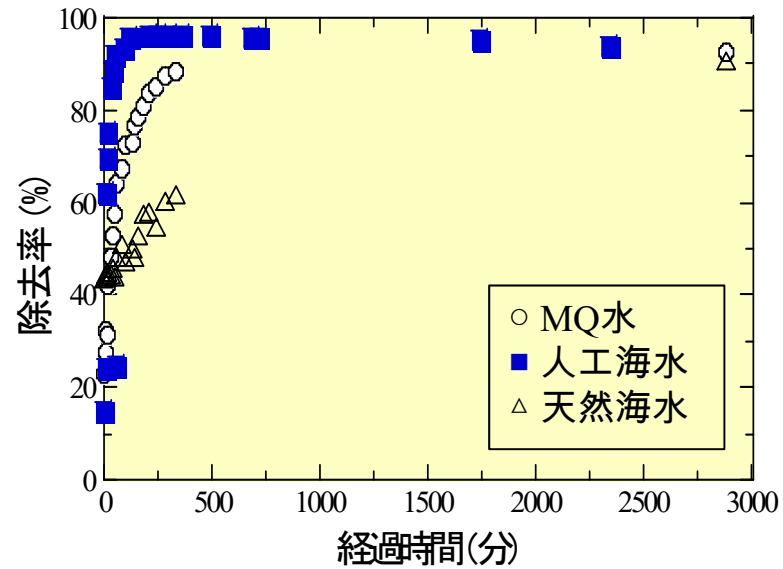
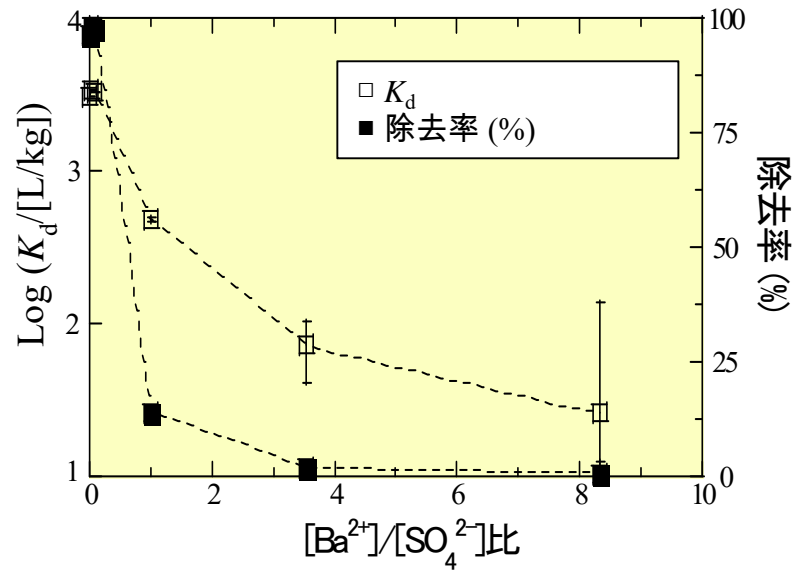
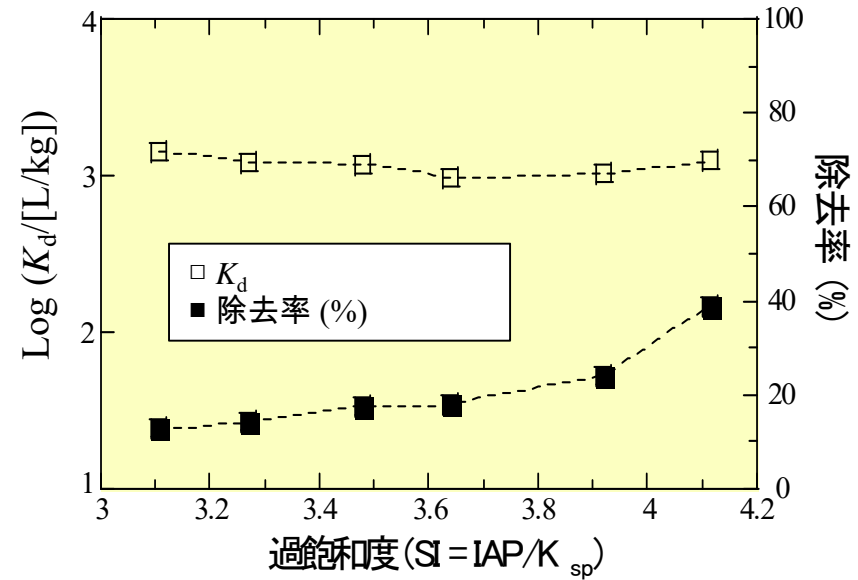
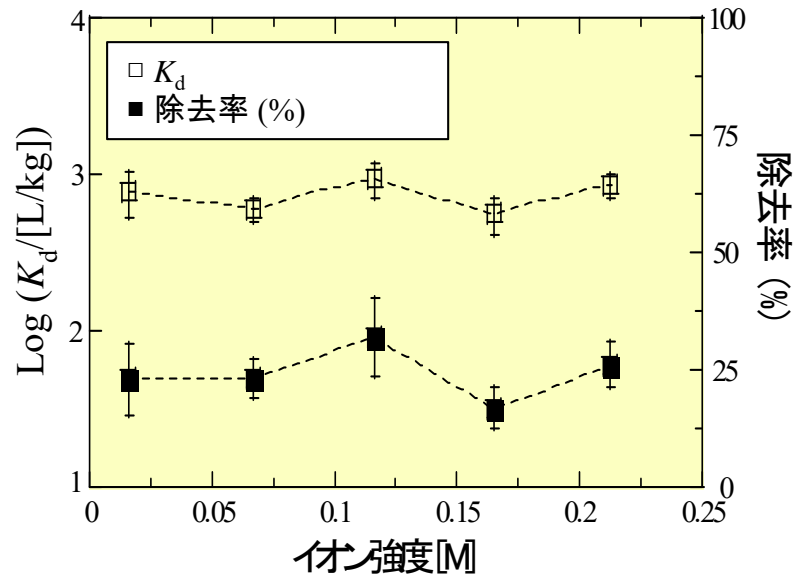


沈殿生成に最適な条件を特定することで、水溶液からの除去が困難な
Seの陰イオンの効果的な除去が可能 (およそ90%の除去: 1 mg/L)

ストロンチウムについて

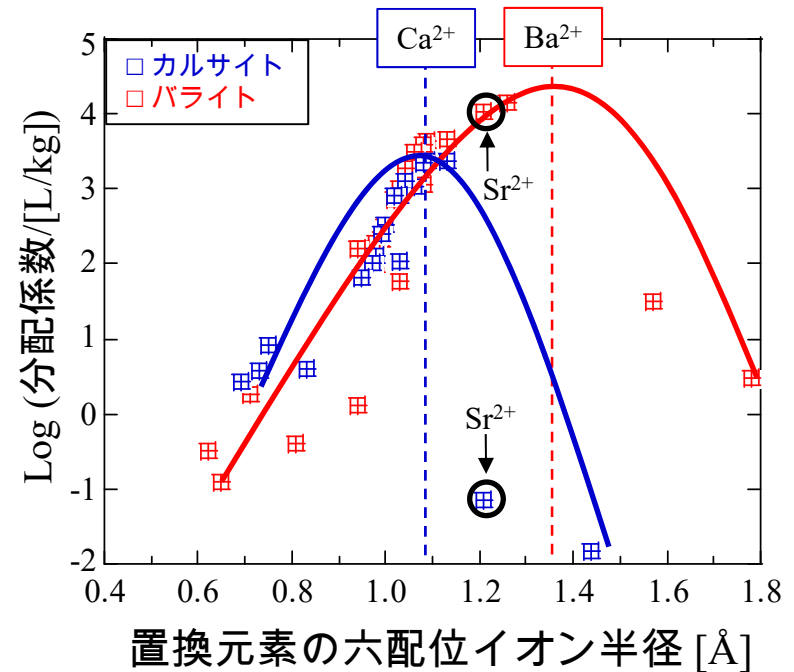
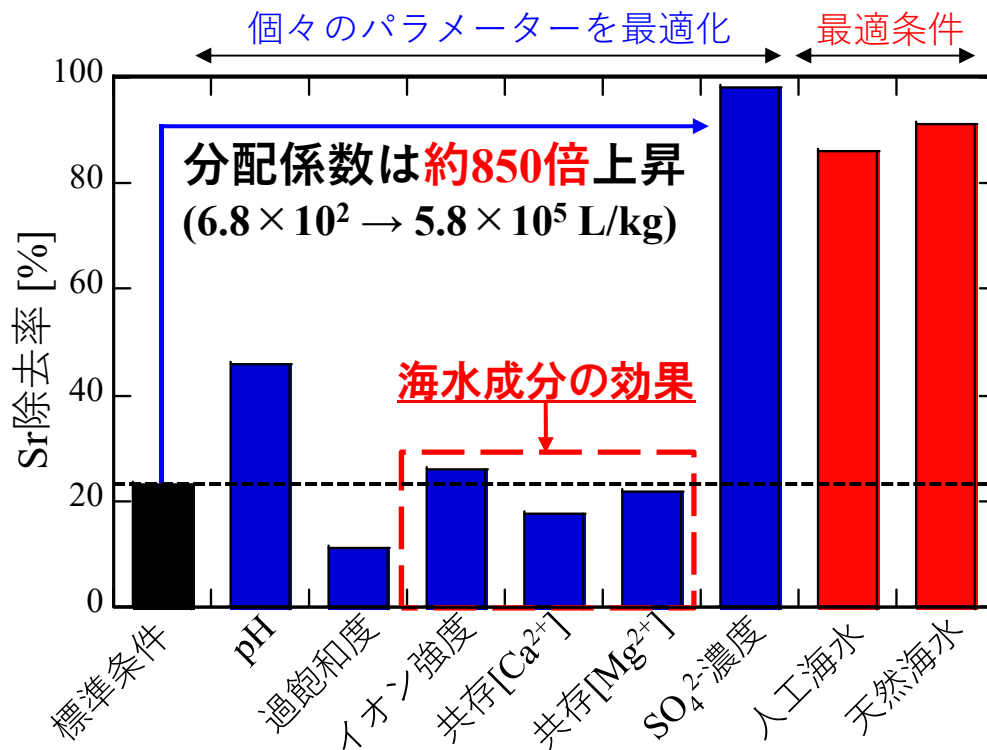
- 除去困難な放射性核種の1つ
- 特に海水からの除去は困難

様々なパラメータに対する分配係数の変化



本バライト法の他の元素への応用 - 海水中のストロンチウムに最適な除去条件の特定 -

バライトへのSr共沈は海水成分(Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})の影響を受けない
→ 既存の方法と異なり、海水条件下でもSrは多くバライトに分配



- ・ 共沈法により海水に含まれるSrでも完全に取り除くことができる
 - ・ 共沈による除去性能は炭酸塩などの鉱物よりも非常に優れている
- バライトによる共沈は汚染水や汚染海水処理において非常に有効

1. 本研究の背景・目的と研究体制

2. 本研究の主な成果

(1) 基本的な共沈機構の解明とその性能の向上

「バライトによるセレン、ストロンチウム、
ヨウ素(ヨウ素酸)などの取り込み」

(2) 重点研究項目の追加

「製品化に向けた課題解決」

共沈実験のまとめ

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	
×	Li Rb Cs	Mg	U			Cr	Mn		Co	Ni	Cu	Cd Hg	B			Te

水溶液中の溶存状態によって取り込み挙動が異なる

陽イオン: 低い $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比で除去率大

陰イオン: 高い $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$ 比で除去率大

⇒除去剤の2段階添加法で解決

① $Ba^{2+} > SO_4^{2-}$ で添加して共沈させる(陰イオンの除去)

② SO_4^{2-} を追加で添加し Ba^{2+} を除去(陽イオンの除去)

劇物である Ba^{2+} が溶液中に残存し実用面で問題

具体的な除去法の提案: 1段階法

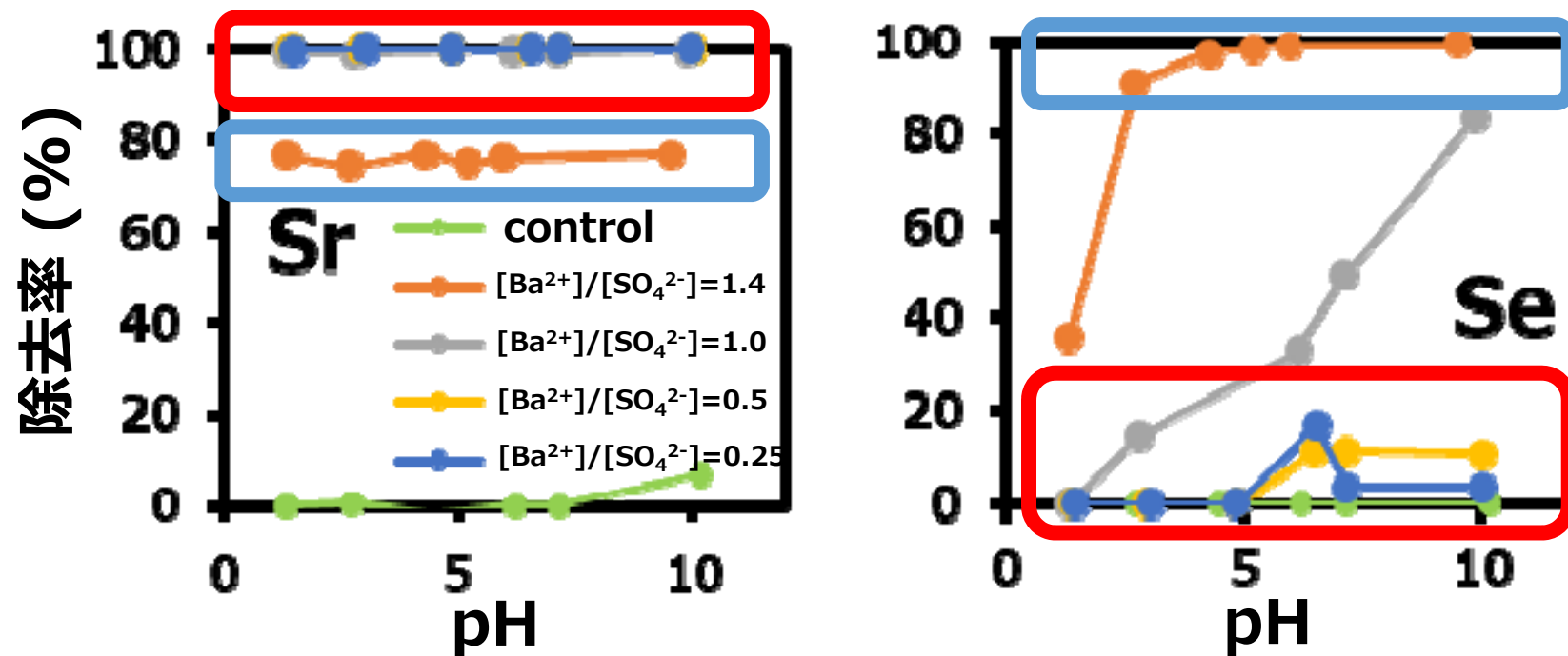
◆ 模擬処理水を用いた除去剤での回収実験



模擬処理水に対し除去剤を添加
バライト共沈による除去率のpH依存性

具体的な除去法の提案: 1段階法

◆ 1段階法でのSrとSeの比較

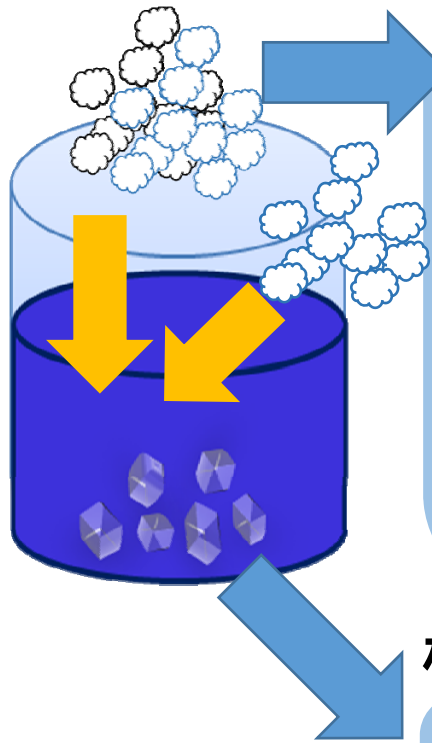


- イオンの水溶液中での存在形態ごとに傾向が異なった
 - 陽イオン: $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] < 1$ でほぼ回収
 - 陰イオン: $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] > 1$ でほぼ回収、 Ba^{2+} が液相に残る
- ⇒ 共沈条件がイオンごとに異なり、多段階の処理が必要

具体的な除去法の提案: 2段階法

◆ 陽イオンと陰イオンの同時除去の検討

資材混合済みの除去剤（劇物にならない）



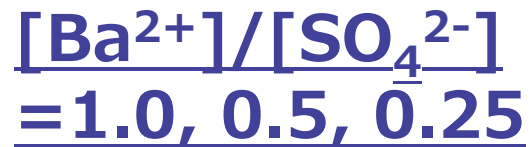
① 塩化バリウム二水和物+硫酸ナトリウム



陰イオン除去

①の反応後

② 硫酸ナトリウム追加添加



陽イオン除去
残存Ba²⁺除去

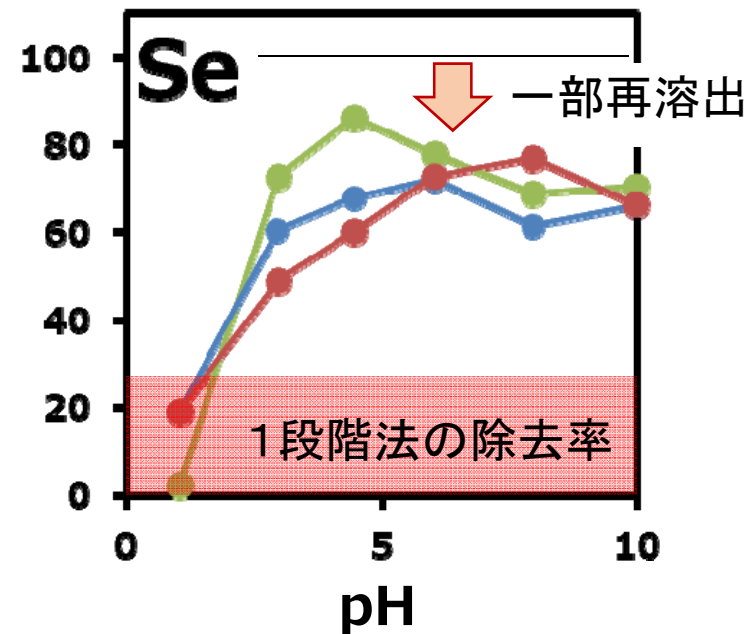
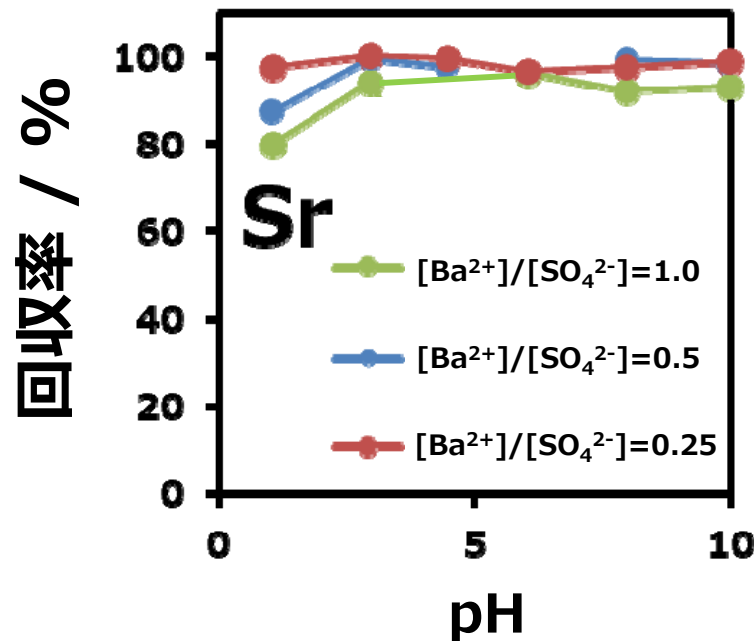
模擬処理水

Sr²⁺、SeO₄²⁻など38元素
各元素濃度が 0.1 ppm になるよう調製

[Ba²⁺]/[SO₄²⁻] 条件を反応中に変化させて2段階にすることで、
共沈条件が異なる元素を同時に回収する条件を確立

具体的な除去法の提案: 2段階法

◆ 2段階法でのSrとSeの比較



- $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ が 1.0 - 0.25 で変化しても大きな差はなかった
- 陽イオン: $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}] < 1$ の条件通りの高回収率
- Se (SeO_4^{2-}): 一部再溶出したが、1段階法より高回収率を維持

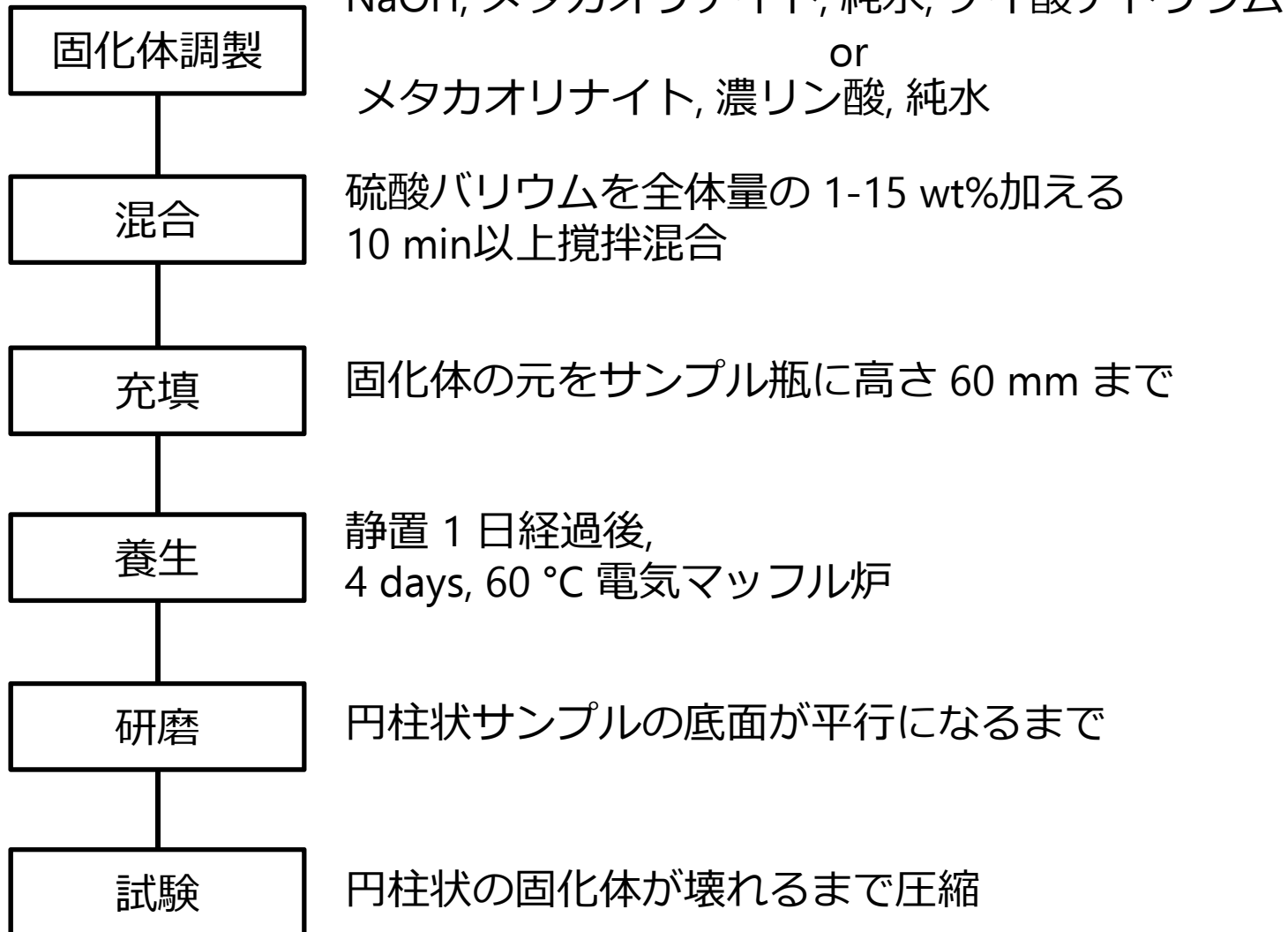
共沈条件が異なる陽イオンと陰イオンの同時除去が可能になった

年度別の研究項目

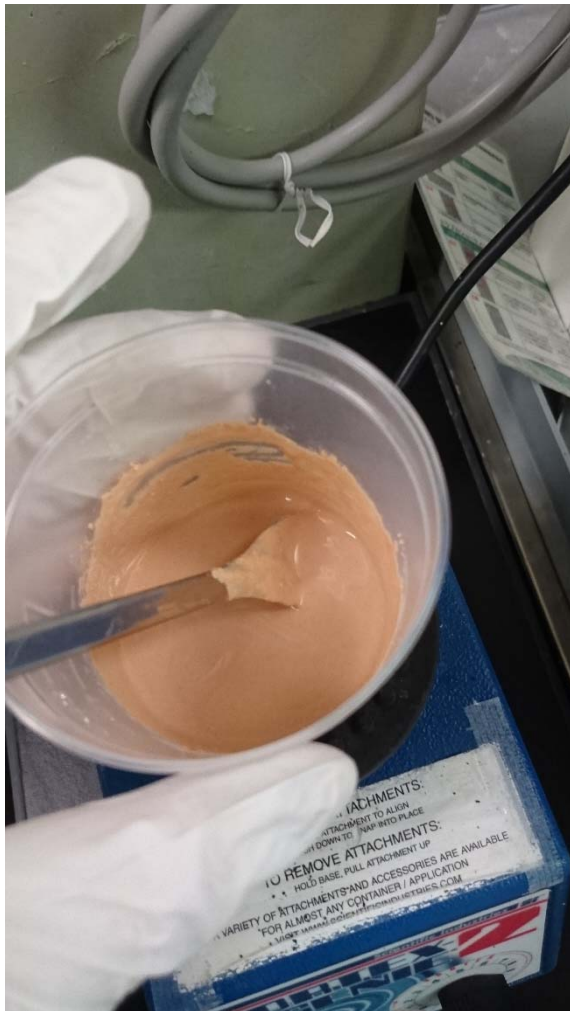
目標	平成29年度	平成30年度	成果と りま とめ
バライト共沈技術の適用範囲の調査	<p>様々なイオンのバライトに対する共沈挙動の解明 (pH、Ca濃度(歪み効果)、過飽和度)</p> <p>EXAFS法と量子化学計算によるバライト共沈機構の解明</p>		
バライト共沈のKdの最適化		<p>バライト共沈による放射性核種の除去法の最適化</p>	
バライトの固化法の確立 (ジオポリマー利用)	<p>＜追加の重点課題＞ 製品化に向けた課題解決 典型的な実験法の提案</p>	<p>ジオポリマーの固定化の実験法の確立</p> <p>バライトを取り込んだジオポリマー固定化法最適化、μ-CT</p>	
リスク評価		<p>大過剰な炭酸イオン共存の影響</p> <p>バライト-ジオポリマーからの溶出</p>	

ジオポリマー固化, 圧縮強度試験

実験手順

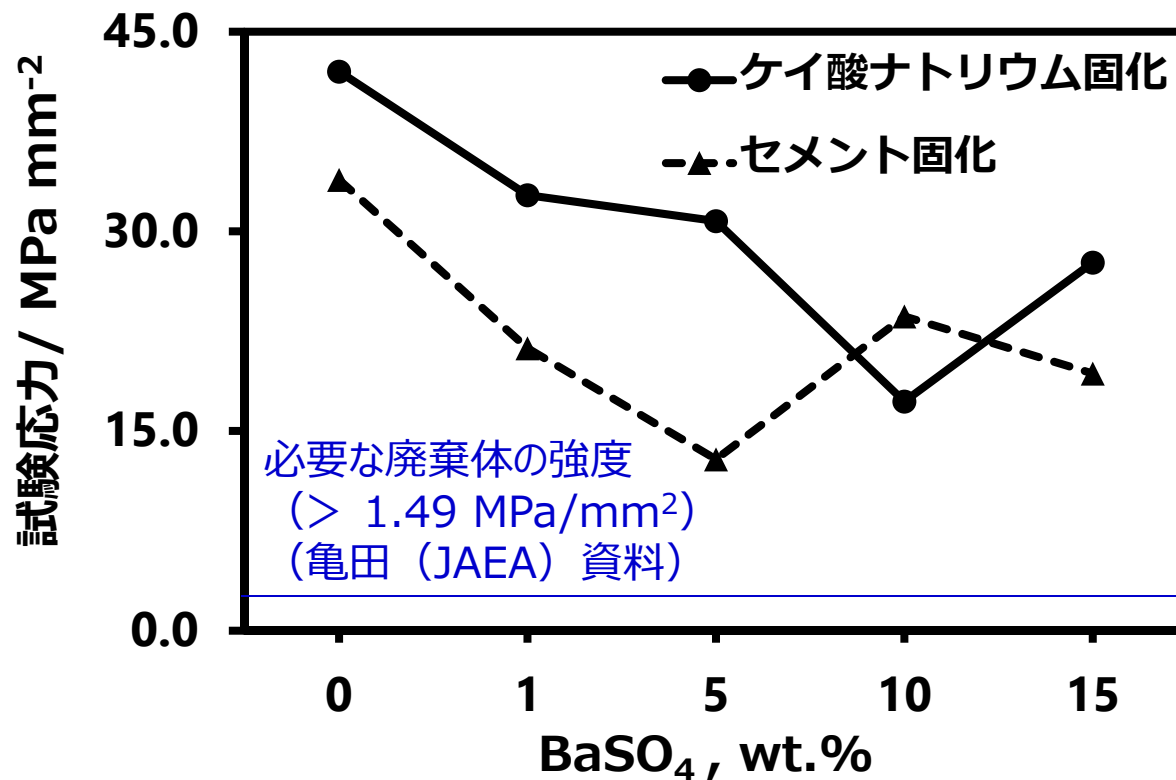


ジオポリマー固化, 圧縮強度試験

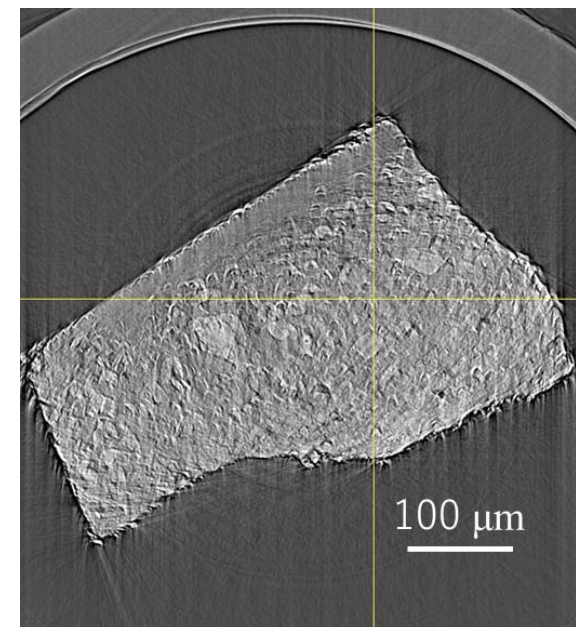


共沈による回収後の処理法の提案

◆ 沈殿を含む固化体による処分



固化体の X 線 CT 画像

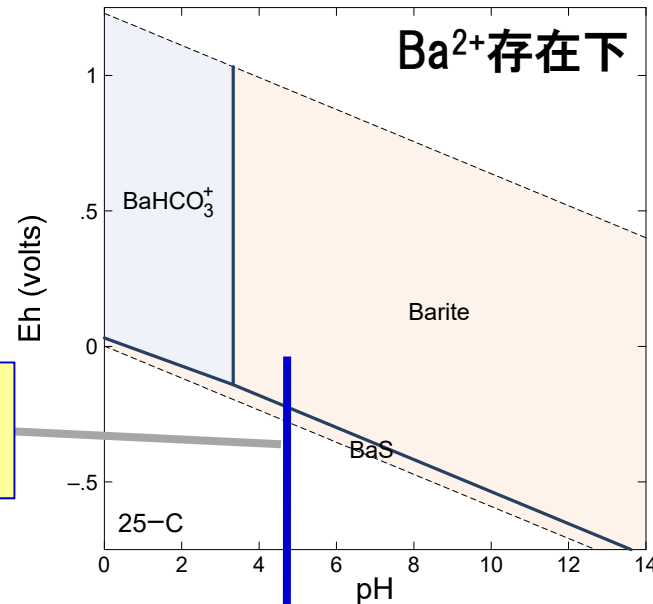


- 硫酸バリウムの含有量が多くなるほど強度は落ちるが、基準以上
- X 線 CT 画像を見ると硫酸バリウムとケイ酸塩鉱物の間に空隙はない
⇒硫酸バリウムを含んでも十分な強度を保ち、安全に処分できる

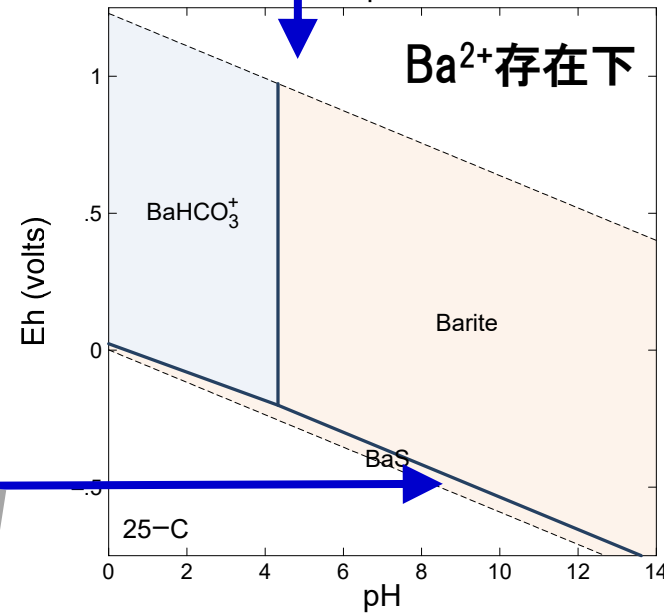
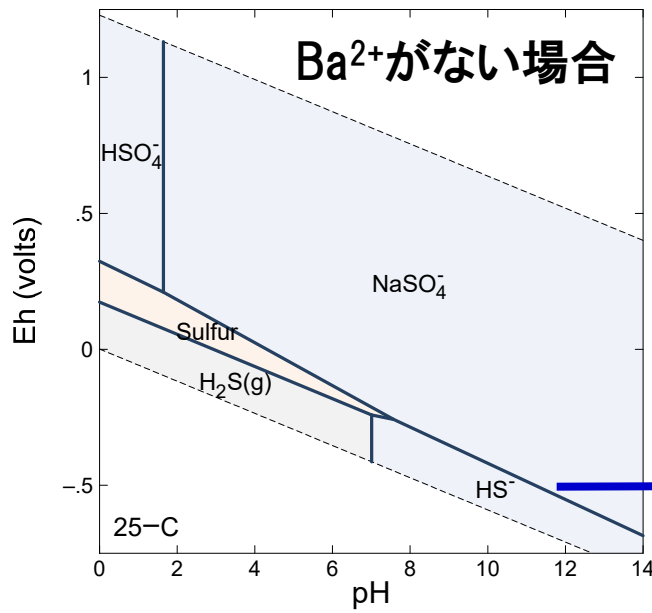
還元環境および高炭酸イオン環境でのバライトの安定性

通常の地下水条件では還元環境および高炭酸イオン環境でもバライトは安定

現実的な地下水では、 $\text{pH} > 4$ 以上であり、バライトの溶解は考えにくい



$[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1$
 $[\text{Ba}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$
 $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.010 \text{ M}$
 $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.010 \text{ M}$
 $[\text{Na}^+] = 0.020 \text{ M}$



$[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{SO}_4^{2-}] = 10$
 $[\text{Ba}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$
 $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.010 \text{ M}$
 $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.10 \text{ M}$
 $[\text{Na}^+] = 0.20 \text{ M}$

Ba²⁺の存在下では、BaSO₄の高い安定性のため硫化物イオン生成せず

1. 本研究の背景・目的と研究体制

2. 本研究の主な成果

3. 本研究成果の主な活用

4. まとめ

製品化の計画とコスト計算

日鉄住金セメント(株)、堺化学(株)と共同で製品化の計画
(現在、需要があるか日鉄住金セメント(株)が調査中)

コスト計算:

工業用資材: 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

1:1で混合した場合

原価: $3500\text{円} \times 0.5 + 450\text{円} \times 0.5 + \text{混合費} \cdot \text{梱包費} 125\text{円} = 2100\text{円/kg}$



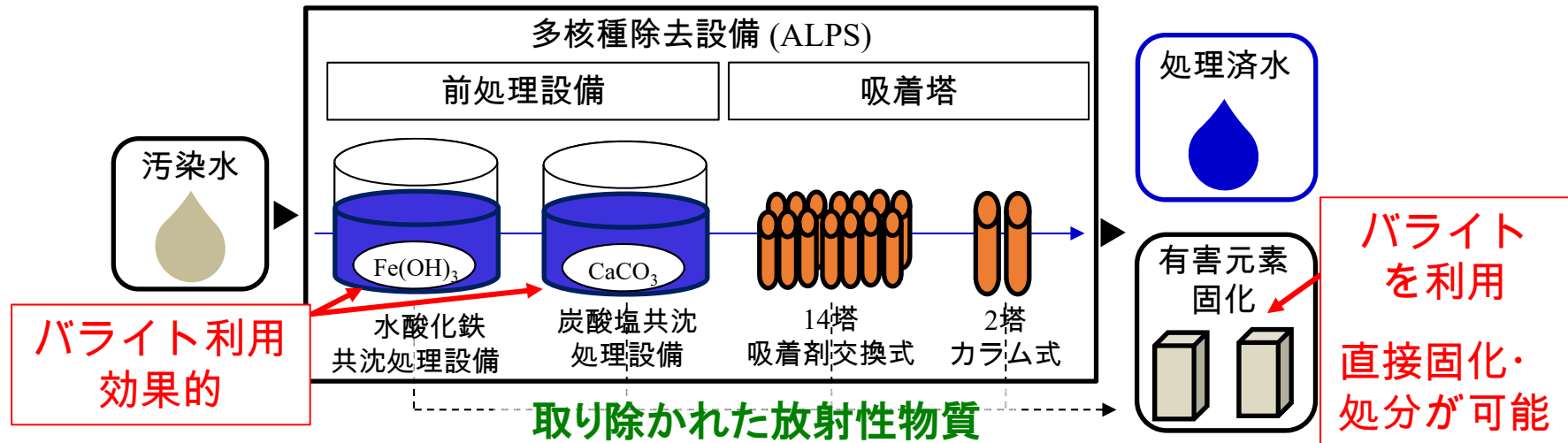
* 東大TLOライセンス料 + 企業の管理費・利益 + 輸送費

日鉄住金セメント(株)での販売価格: 3000円/kg程度

ゼネコン等に卸売りで、小売価格は5000円/kg~7000円/kg程度

考えられる活用法

1. 放射性核種を含む汚染水の浄化



2. 海水中や堆積物中の放射性ストロンチウムの除去

一部漏洩の可能性、他の方法では除去困難、Ca置換バライト法

3. セレン酸の除去は困難で、多方面で問題になっている (cf. ヒ素)

- 石炭火力発電所の石炭スラグからのセレンの溶出
* 電中研との共同研究
- 鉱山廃水、土木工事等で生じた掘削土壌

1. 本研究の背景・目的と研究体制

2. 本研究の主な成果

3. 本研究成果の主な活用

4. まとめ

年度別の研究項目

目標	平成29年度	平成30年度	成果と りま とめ
バライト共沈技術の適用範囲の調査	<p>様々なイオンのバライトに対する共沈挙動の解明 (pH、Ca濃度(歪み効果)、過飽和度)</p> <p>EXAFS法と量子化学計算によるバライト共沈機構の解明</p>		
バライト共沈のKdの最適化		<p>バライト共沈による放射性核種の除去法の最適化</p>	
バライトの固化法の確立 (ジオポリマー利用)	<p>＜追加の重点課題＞ 製品化に向けた課題解決 典型的な実験法の提案</p>	<p>ジオポリマーの固定化の実験法の確立</p> <p>バライトを取り込んだジオポリマー固定化法最適化、μ-CT</p>	
リスク評価		<p>大過剰な炭酸イオン共存の影響</p> <p>バライト-ジオポリマーからの溶出</p>	

まとめ

(1) バライトの利用を着想、新規性の高い固定化技術

- 水溶性の高いイオンを効果的に取り込み、安定な固体を形成
- これまで殆ど報告がない独創性の高い技術
- 新しい技術として、Ca置換バライトによる吸着法を提案
- 網羅的な実験から、その応用範囲を解明
- 製品化に向けた手法の確立と市場調査が進行中

(論文2件、特許1件出願中、関連論文2件、論文1件準備中)

(2) EXAFS法、量子化学計算、X線 μ -CTなどの先端手法の利用

- 原子レベル・ミクロの情報を得ることで技術の基礎を確立
- 原子レベル・量子化学計算による機構解明により基礎的情報を得ることで、他の元素にも拡張可

本研究の成果

論文2編

- K. Tokunaga, N. Kozai, and Y. Takahashi, A new technique for removing strontium from seawater by coprecipitation with barite. *Journal of Hazardous Materials* 359 (2018) 307-315.
- K. Tokunaga and Y. Takahashi, Effective removal of selenite and selenate ions from aqueous solution by barite. *Environ. Sci. Technol.*, 51 (2017) 9194–9201. DOI: 10.1021/acs.est.7b01219.

関連論文2編

- K. Fukushi, S. Miyashita, T. Kasama, Y. Takahashi, and S. morodome, Superior removal of selenite by periclase during transformation to brucite under high-pH conditions A new technique for removing strontium from seawater by coprecipitation with barite. *Journal of Hazardous Materials*, in press.
- S. H. Lee, M. Tanaka, Y. Takahashi, and K. W. Kim, Enhanced adsorption of arsenate and antimonate by calcined Mg/Al layered double hydroxide: Investigation of comparative adsorption Check for mechanism by surface characterization. *Chemosphere*, 211 (2018) 903-911.

特許1件

出願番号: 特願2017-111915、発明者: 大石徹、高橋嘉夫、徳永紘平、発明の名称: 「放射性金属イオン含有汚染水の処理方法及び不溶化処理剤」、出願人: 日鉄住金セメント株式会社、国立大学法人東京大学、出願日: 2017/6/6