

## 【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

(2017~2018 30,032 千円)

研究代表者 高橋 嘉夫 (東京大学)

### 1. 研究実施体制

(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 (東京大学)

### 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、 $\text{BaSO}_4$ ) 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 $\text{Ba}^{2+}$ 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 ( $\text{BaCO}_3$ ) 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を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置いて、基礎から応用まで含めた研究を行った。

### 3. 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  $Ba_{2+}$  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（ $Sr^{2+}$ ）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  $Ca^{2+}$ ）濃度、初期の  $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$  比などを最適化することにより、当初の実験条件よりも 850-9,000 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  $Ca^{2+}$  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（ $SeO_3^{2-}$ ）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  $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$  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  $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}]$  比の点からは、この比が 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。この点に着目した網羅的な研究から、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}] = 1$  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、 $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}] = 1.4$  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  $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}] = 1.4$  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  $[Ba^{2+}]/[SO_4^{2-}] < 1$  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。

#### 4. 委員の指摘及び提言概要

提案されたバライト共沈法に関して科学的な機構や原理などの基礎的な根拠を示し、これまで除去の難しかった放射性核種について比較的簡易な方法で除去、固定化する方法を開発し、Sr や Se、Cs などの個別核種について基礎データを得たことは評価できる。環境行政への具体的な適用の際には、核種が混在した時に他の核種が本処理に与える影響の評価が必要であり、検討すべき課題が残っている。

#### 5. 評点

総合評点：A