

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15481

研究課題名(和文)パライト共沈と固化体形成を組み合わせた陰イオン形核種の安定化処理法の開発

研究課題名(英文) Effective removal and immobilize radioactive oxyanions from aqueous solutions by combination of the barite-coprecipitation and the subsequent solidification treatment.

研究代表者

徳永 紘平 (Tokunaga, Kohei)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・核燃料・バックエンド研究開発部門 人形峠環境技術センター・研究職

研究者番号：50814729

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原発での汚染水処理において問題となるセレン79やヨウ素129は、核分裂生成核種の中でも半減期が特に長く、水溶液中に存在する他の元素との競合により除去効率が著しく低下するため、有効な処理処分法は未だ開発されていない。本研究では、これら長半減期陰イオン系核種に対する新規の処理処分法として、極めて安定な鉱物であるパライト中にこれら元素を水溶液中から効果的に取り除いた後、鉱物の構造内で長期間安定化させる技術の開発を行った。本研究結果として、パライト表層でリン酸イオンが表面沈殿を形成してパライト全体を安定化させる現象を新たに見出し、パライト共沈とリン酸処理を合わせた効果的な処理処分法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究結果の学術的・社会的意義は、「パライトへの共沈とリン酸イオン吸着の処理を合わせた手法を確立することで、これまで安定な処理処分が難しかった長半減期陰イオン形核種を長期的に安定化させることが可能になった」ことである。先行研究より、従来ハイドロタルサイトに代表される層状複水酸化物(LDH)への吸着による陰イオン処理が行われてきたが、LDHは水溶液中の塩化物イオン等との競合を受けやすく、吸着後の安定性も低い問題点があった。本研究で確立した手法は、他の競合イオン存在下においても高い除去効率を示し、またリン酸イオンとの表面沈殿の形成により長期的な安定性が達成されるため、新しい手法として期待される。

研究成果の概要(英文)：Selenium-79 (79Se) and iodine-129 (129I) are long half-life fission products of uranium-235, which are released into the environment by nuclear plant accidents at Fukushima, and mainly dissolved as oxyanions (iodate, selenite, and selenate) in liquid nuclear wastes with high solubility and mobility. However, there is a lack of effective techniques for removing Se and I oxyanions from aqueous solution. This study aims to develop a new technique for removing and immobilizing radioactive 79Se and 129I from contaminated solution by using barite (BaSO<sub>4</sub>). It was found that the barite surface was modified with phosphate and a thin surface layer of barium phosphate-like structure was formed. Combination of the barite-coprecipitation and the subsequent phosphate treatment may be a promising method to efficiently remove iodate, selenite, and selenate from aqueous solutions and stabilize them in barite coprecipitates.

研究分野：地球化学

キーワード：パライト ヨウ素酸 セレン酸 亜セレン酸 リン酸イオン 共沈 吸着 XAFS

### 1. 研究開始当初の背景

核燃料の核分裂生成核種の中には半減期が極めて長いものが存在し、それらの適切な処理処分方法の開発は重要な課題である。特に福島第一原発での汚染水処理において問題となるセレン79 ( $^{79}\text{Se}$ ) やヨウ素129 ( $^{129}\text{I}$ ) は、核分裂生成核種の中でも半減期が特に長く ( $^{79}\text{Se}$   $6.5 \times 10^4$  年、 $^{129}\text{I}$   $1.6 \times 10^7$  年)、かつ水溶液中からの除去が困難な陰イオンとして存在する。地層を構成する岩石等の成分は負に帯電するためこれら陰イオン形核種に対する天然バリアの効果は期待できず、他の核種から分離した後に適切に安定化処理する必要があるが、効果的な処理・処分方法は未だ開発されていない。これらの陰イオンの除去において、ヒドロタルサイトに代表される層状複水酸化物(LDH)を用いた研究がよく行われている。しかし申請者の研究より、LDHへの陰イオンの吸着は可逆反応であり、一旦吸着しても他の陰イオンの添加により容易に脱着することが分かった。特に電荷が小さなヨウ化物( $\text{I}^-$ )・ヨウ素酸( $\text{IO}_3^-$ )のヨウ素の陰イオンは、水溶液中に多く存在する塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )や硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )との競合により除去効率が著しく低下するため、実際の汚染水処理においてLDHを用いることは難しいという結果が得られている。これらヨウ素の陰イオンのうちヨウ化物に対してはヨウ化銀( $\text{AgI}$ )の生成による処理が知られている一方、ヨウ素酸に対する有効な処理処分方法は未だ開発されていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、これら長半減期の陰イオン系核種に対する新規の除去方法として、極めて安定な鉱物であるバライト( $\text{BaSO}_4$ )中にこれらの陰イオンを水溶液中から効果的に取り除いた後に、鉱物の構造内で長期間安定に保持する技術の開発を行った。バライトは、塩化バリウム( $\text{BaCl}_2$ )の水溶液と硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )の水溶液を混ぜるだけで生成し沈殿する。その時、水溶液中に含まれる元素がバライトの結晶中に取り込まれる(共沈反応)。本研究では、バライトを生成させるときのセレンやヨウ素の陰イオンの除去挙動を、水溶液のpH、加えるバリウムイオン( $\text{Ba}^{2+}$ )と硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )のモル比( $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ )等のパラメーターを様々に変化させた室内実験により詳細に調べ、これらの元素除去に最適な条件を見出すことを目的とする(研究目的)。加えて、放射性核種を取り込んだバライトは溶解しにくい安定な鉱物であるが、バライトは微粒子であるため、地層処分するには固化体にするなどとして安定化させる必要がある。本研究では、バライト中に取り込まれた陰イオンに対する安定性の評価を行い、様々な競合イオンを含む溶液中での元素の溶出性を評価することで、長期間安定に元素を保持し続ける手法の開発を行った(研究目的)。

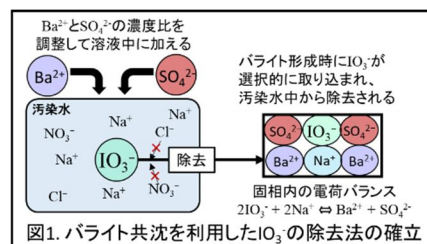


図1. バライト共沈を利用した $\text{IO}_3^-$ の除去法の確立

### 3. 研究の方法

#### 研究目的：バライト共沈法を用いた陰イオン形核種の除去法の確立

本研究では、バライトに対する $\text{IO}_3^-$ 、亜セレン酸( $\text{SeO}_3^{2-}$ )、セレン酸( $\text{SeO}_4^{2-}$ )の共沈過程の分子レベルでの解析を行い、バライトの沈殿形成による濃度減少量から分配係数(固液分配比:  $K_d$ )を求めるだけでなく、X線吸収微細構造(XAFS)法から置換サイトや配位数、原子間距離などの局所構造も明らかにすることで、これらのイオンの分配効率が最大となる条件の特定を行った。pH、温度、過飽和度、イオン強度、 $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比など鉱物への分配に対して強く影響する条件を変化させて実験を行った。

#### 研究目的：バライト共沈試料の無機的な安定化法の開発

本研究では、様々な競合イオンを含む溶液中でのバライト共沈試料からの $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{SeO}_3^{2-}$ 、 $\text{SeO}_4^{2-}$ の安定性の評価を行った。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、炭酸イオン( $\text{HCO}_3^-$ )、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、リン酸イオン( $\text{PO}_4^{3-}$ )等の天然に多く含まれる競合イオン溶液中でのバライト共沈試料からのヨウ素やセレンの溶出量を調べるとともに、バライト構造内に長期間元素を保持し続ける条件を見出した。

### 4. 研究成果

#### 研究成果：バライト共沈法を用いた陰イオン形核種の除去法の確立

本研究成果より、バライトへの $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{SeO}_3^{2-}$ 、 $\text{SeO}_4^{2-}$ の除去に最も影響を与えるパラメーターが $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比であることが分かり、 $\text{SO}_4^{2-}$ の割合が小さいほど多くの陰イオンが、塩化物イオンや硝酸イオンなどの競合イオンの影響を受けずに分配された。しかし置換される $\text{IO}_3^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ は電荷の数が異なっており、取り込まれた $\text{IO}_3^-$ がバライト内部でセレンの陰イオンと同様に安定に存在しているかは分からない。そこで本研究ではXAFS法により、得られたバライト内部での $\text{IO}_3^-$ の局所構造の特定を行ったところ、バライト構造内での $\text{IO}_3^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の電荷の違いによる不整合は、不純物としてバライトに置換されるナトリウムイオンとの結合( $\text{I}-\text{Na}$ )により補

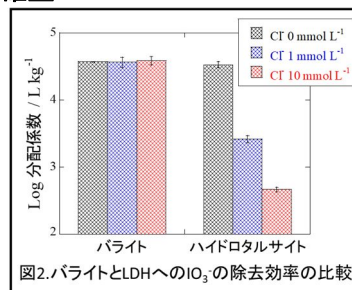


図2. バライトとLDHへの $\text{IO}_3^-$ の除去効率の比較

填されており( $2\text{IO}_3^- + 2\text{Na}^+ \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ )、バライト内部にて $\text{IO}_3^-$ は安定に存在していることが示された(図1)。

これら従来の手法に対するバライトを用いた $\text{IO}_3^-$ の除去手法の優位性を示すため、従来陰イオン処理に用いられてきたハイドロタルサイトに代表されるLDHと本研究のバライト共沈法との $\text{IO}_3^-$ に対する分配効率の比較を行った。競合イオンとしてCl<sup>-</sup>濃度を变化させた系でのそれぞれの分配係数(固液分配比: Kd)を明らかにしたところ、LDHはCl<sup>-</sup>濃度の上昇により著しく除去効率を減少させた一方、本研究のバライト共沈法はCl<sup>-</sup>濃度の影響を受けずに一定の高い除去効率を示した(図2)。このバライト共沈法の高い除去効率は、硝酸イオンや硫酸イオン等の他の陰イオンを含んだ系においても確認されており、放射性元素を含む汚染水から $\text{IO}_3^-$ を含む陰イオンを効果的に除去する手法として本研究で明らかにしたバライト共沈法が非常に有用であることが示された。

### 研究成果：バライト共沈試料の無機的な安定化法の開発

研究よりバライトへの $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{SeO}_3^{2-}$ 、 $\text{SeO}_4^{2-}$ の分配は競合イオンの存在下においても高い除去効率を示した一方、時間の経過に伴う固相からの高い溶出が新たに問題となっていた。特に電荷の小さな $\text{IO}_3^-$ に対してその影響は顕著であり、純水条件においては約20%、Cl<sup>-</sup>、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ の競合イオンをそれぞれ含む溶液中においては約60%の固相からの溶出率を示した。しかし一方で、バライト共沈試料を $\text{PO}_4^{3-}$ を含む溶液中に添加することで、純水のみでの溶出に比べて、 $\text{IO}_3^-$ を含む陰イオンの溶出量が著しく減少する結果が得られた(図3)。これはリン酸イオンがバライト全体を安定化させたことを示しており、他の鉱物では強い抽出剤として働くリン酸イオンが、バライトに対してはイオンの再溶出量を低減化させたことを示唆している。

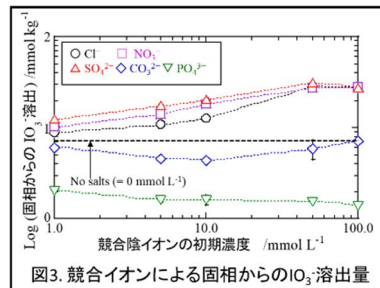


図3. 競合イオンによる固相からの $\text{IO}_3^-$ 溶出量

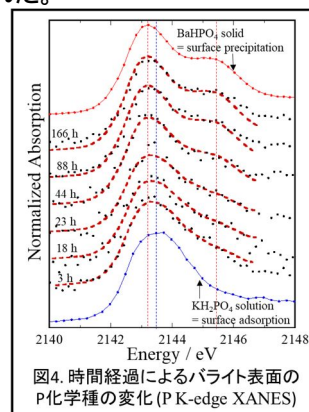


図4. 時間経過によるバライト表面のP化学種の変化(P K-edge XANES)

この効果を系統的に明らかにするために、(1)リン酸イオンのバライト表面への吸着メカニズムの解明と(2)リン酸吸着による再溶出の抑制の効果に対して重点的に研究を行った。その結果、リン酸イオンは時間の経過とともにバライト表面で異なる形態で存在し、短時間では表面吸着態(=  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  solution のP-K吸収端スペクトル)、長時間ではバリウムのリン酸塩の表面沈殿(=  $\text{BaHPO}_4$  のP-K吸収端スペクトル)の化学形態をとることが分かった(図4)。この時間経過によるバライト表層での二次的な沈殿相の形成により、固相からの元素の溶出が制限され、バライト全体が安定化されたことが示唆される。これらの効果は $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{SeO}_3^{2-}$ 、 $\text{SeO}_4^{2-}$ の陰イオンを含んだバライト共沈試料においても同様に確認されており、バライト表層でリン酸イオンが表面沈殿を形成してバライト全体を安定化させる現象を新たに見出すことができた。

以上の研究成果と研究成果を合わせた結果から、 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{SeO}_3^{2-}$ 、 $\text{SeO}_4^{2-}$ の陰イオンはバライト共沈法により水溶液中から効果的に取り除くことができること、バライト表層でリン酸イオンが表面沈殿を形成してバライト全体が安定化されること、の2つが示され、バライト共沈とリン酸処理を合わせたIやSeの陰イオン系核種の効果的な処理処分法を確立することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tokunaga Kohei, Takahashi Yoshio, Tanaka Kazuya, Kozai Naofumi	4. 巻 266
2. 論文標題 Effective removal of iodate by coprecipitation with barite: Behavior and mechanism	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 129104 ~ 129104
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chemosphere.2020.129104	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Kohei Tokunaga, Yoshio Takahashi, and Naofumi Kozai
2. 発表標題 Effective removal of oxyanions from aqueous solution by coprecipitated with barite
3. 学会等名 Goldschmidit 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohei Tokunaga, Yoshio Takahashi, and Naofumi Kozai
2. 発表標題 A new technique for removing selenite and selenite from aqueous solution by coprecipitation with barite
3. 学会等名 Migration 2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

本科研費に関連した成果として、SPring-8と高エネルギー加速器研究機構にて2件の放射光の研究課題が採択実績がある。  
 (1) 一般課題としてKEK PFに「パライト共沈と固体形成を組み合わせた陰イオン形核種の安定化処理法の開発」の課題が採択 (2019G504)  
 (2) 一般課題としてSPring-8に「パライト表面での二次的な結晶相の生成による固相からの陰イオン溶出の抑制法の開発」の課題が採択 (2020A1311)

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------