

# 水からトリチウムを室温下で効率よく分離できる吸収剤の開発に成功 - 原発汚染水処理、先端創薬合成、高信頼性細胞培養液への応用に期待 -

## 概要

室温下でトリチウムを水から分離できることを、世界で初めて実験的に証明した。トリチウムは、通常の水( $H_2O$ )にトリチウム水( $HTO$ )として混じり込む。この  $HTO$  は  $H_2O$  と物理化学的性質が極めて類似しているため、いったん大量の水に混じり込んだトリチウム水を室温下で水中から分離することは、従来の如何なる分離手法においても不可能であった。本研究では、電池材料としてよく知られている酸化マンガンを水素イオン( $H^+$ )を含浸させてトリチウムを含んだ水に接触させると、水中のトリチウム濃度が顕著に低下する現象を発見した。このトリチウム濃度の顕著な低下は、 $HTO$  を形成する水酸化物イオンの同位体( $OT^-$ )が酸化マンガンの表面で酸化分解されてトリチウムイオン( $T^+$ )と酸素が発生し、発生した  $T^+$ が酸化マンガんに吸収される反応に基づく。この化学反応を利用して、処理水中のトリチウム濃度が低下したタイミングでトリチウムを吸収した酸化マンガンを処理水と固液分離することによって、トリチウムを室温の水から分離・除去することを可能にした。

## 1. 背景

大量の  $H_2O$  の中に微量の  $HTO$  が混入した場合、それらの水分子を室温下で同位体分離することは極めて難しい。これは  $HTO$  および  $H_2O$  が水分子として極めて性質が類似していることに起因する。さらに、水に含まれる  $T$  の放射能濃度が1リットル当たり数百万ベクレルと極めて高い数値であっても、同放射能濃度を  $T$  の質量濃度に換算すると1リットル当たり数ナノグラムと超希薄濃度であるため、既存の分離手法で  $T$  を効率的に水中から分離回収することは濃度的にも極めて難しい。現在、人工的な  $T$  の発生は原子力関連施設の排水や核実験等に起因する。ちなみに、欧州における飲料水の  $T$  基準値は100 Bq/Lと定められている。また、将来実用化が期待されている核融合炉の運転には  $T$  の分離技術の進歩が不可欠である。さらに、ナノメディシンや幹細胞など先端医療研究を支えるためには、 $HTO$  を含有しない信頼性の高い清らかな水が薬品合成や細胞培養において不可欠である。したがって、安価で効率的にトリチウムを分離する技術に対する社会的ニーズは、超高度浄水技術として今後益々高まって行くと予想される。

## 2. 研究手法・成果

酸化マンガ人には多様な結晶構造が存在することが知られている。本研究では、結晶構造に水素イオン( $H^+$ )を含有する性質が最も高いスピネル酸化マンガンを、高い反応性が得られるナノ粒子が凝集した粉末状に合成し、酸性水溶液と接触させる簡易な前処理によって  $H^+$ を結晶に吸収させた。この  $H^+$ を吸収させた状態の酸化マンガ粉末(0.5 グラム)を、トリチウム濃度が1リットル当たり数百万ベクレルの人工トリチウム汚染水(100mL)に pH5~6 程度の条件下で懸濁させた。その結果、同人工汚染水のトリチウム濃度が、初期濃度に対して30%以上減少する現象を確認した。トリチウム濃度の計測には、液体シンチレーションカウンターを用いて、懸濁液中のトリチウムの放射能濃度変化を精密に測定した。本手法にしたがってトリチウム濃度が充分減少したタイミングでトリチウムを吸収させた酸化マンガンを処理水から固液分離することで、室温の処理水からトリチウムを分離できることを証明した。

以下、本研究の実験結果と考察を図をもちいて説明する。

Fig. 1 に、トリチウム吸収剤として使用した酸化マンガ粉末の透過型電子顕微鏡写真を載せた。同顕微鏡写真から、大きさが10~30 ナノメートル程の微粒子が集まって粉末を形成していることがわかる。

Fig. 2 に、水素イオン、またはリチウムイオンを含んだスピネル型の結晶構造をもつ酸化マンガ粉末を人工トリチウム水に添加した結果、得られた  $T$  放射能濃度の経時変化を示した。図の縦軸は  $T$  の放射能濃度を表し、横軸は反応時間を表している。実験では、化学組成が  $HMn_2O_4$  または  $LiMn_2O_4$  の酸化マンガ粉末を約0.5 g ずつ、それぞれ100 mL の人工トリチウム水に添加した。図からいずれの酸化マン

ガンを用いた場合にも放射能濃度が初期値から 15~30 分程度で顕著に減少し、その後、再上昇している様子が見られる。これは、酸化マンガン粉末による  $T^+$  の吸収反応が非平衡反応であることを示している。このため、実際の浄水プラントにおいては、既存のフロー・タイプのシンチレーションカウンターで処理水中の  $T$  の放射能濃度を常時モニタリングし、 $T$  を吸収した酸化マンガン処理水から固液分離する最適なタイミングを判断する必要がある。本実験結果は、放射性セシウムが土壌の主成分であるケイ酸アルミニウムの結晶に強く取り込まれて土から離れないケースとは異なり、 $T$  が酸化マンガンから容易に離れる性質を利用することによって、吸収剤としての再生利用も検討できることを示す。このため、処理の過程で  $T$  を含んだ酸化マンガンが放射性廃棄物として大量に発生し、その保管・貯蔵場所に困るという社会的な問題を回避できると考えられる。

Fig. 3 に、水素イオンを含んだスピネル型の結晶構造をもつ酸化マンガンが、水中から  $T$  をイオン ( $T^+$ ) として吸収・回収する機構を示した。pH が 5 から 6 程度の液相に比較して高濃度に水素イオンを含んだ酸化マンガンは、その結晶構造から水中に  $H^+$  を溶出する。電荷中性を維持するために同酸化マンガンは、水中から同結晶表面の隙間を通過可能なほどサイズが小さい  $T^+$  を結晶内に吸収する。通常、水分子の電離度は極めて低いが、 $HTO$  から僅かに電離している水酸化物イオン同位体 ( $OT^-$ ) を酸化マンガンの表面が触媒として働くことで酸化分解し、さらに  $T^+$  として結晶内に吸収することによって、トリチウム水 ( $HTO$ ) 分子の電離平衡を解離方向に進行させていると考えられる。この酸化マンガン触媒による  $OT^-$  の酸化分解反応と、同結晶と液相間における  $T^+$  と  $H^+$  の濃度差に基づくイオン交換反応が、 $T$  の回収機構における重要な役割を担っていると考えている。Fig. 2 において観察される  $T$  濃度の再上昇は、反応時間の経過と共に同結晶内の  $H^+$  濃度が不足して、同結晶内の吸着席を液相から浸入した  $H^+$  に再び奪われることによる  $T^+$  の放出に起因する現象と予想される。

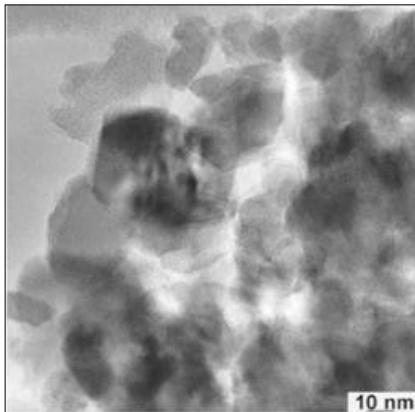


Fig. 1 トリチウム吸収剤 ( $LiMn_2O_4$ ) の透過型電子顕微鏡写真

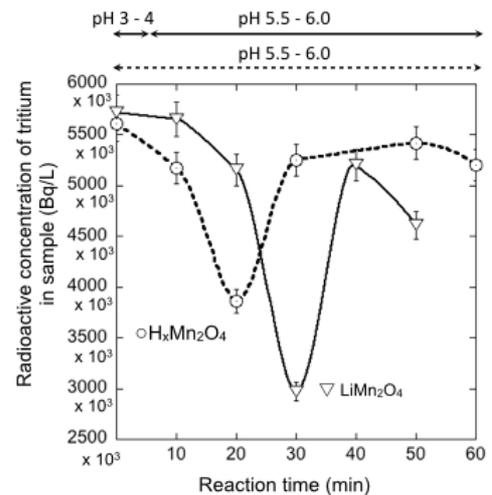
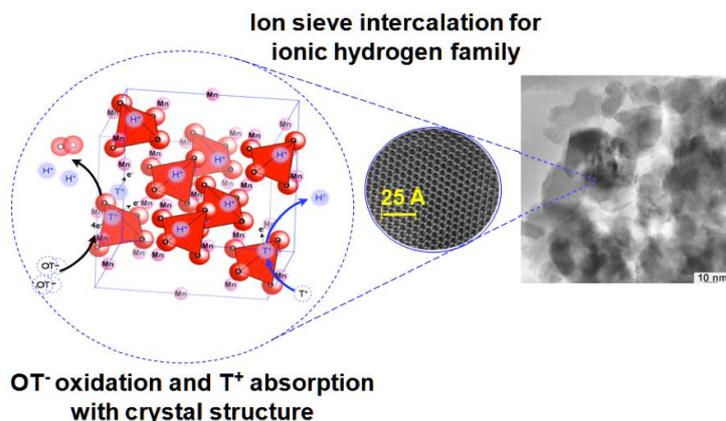


Fig. 2 吸収剤(0.5g)を懸濁させた試験水(100mL)中のトリチウム濃度変化



**Fig. 3** 水素含有酸化マンガンを利用したトリチウム抽出機構の概念図

### 3. 波及効果

トリチウム(T)は、重水素(D)と三重水素(T)との融合反応からエネルギーを発生させる D-T 反応に基づいた熱核融合反応には欠かせない燃料物質でもある。さらに、核融合炉を安全に運用するためにはトリチウムの分離技術の進歩は欠かせない要素技術である。このため、本研究による新規なトリチウムの分離回収技術は、次世代核融合エネルギー開発にも貢献が期待できる。

### 4. 今後の予定

- ◇ 実際のトリチウム汚染水に対する有効性の検証
- ◇ 吸収したトリチウムの濃縮回収条件の明確化、および吸収剤としての再生利用方法の確立
- ◇ 浄水プロセス最適化のためのシステム設計 (国内外研究機関との共同研究が必要)

<論文タイトルと著者>

#### ***Separation Science and Technology***

Extracting Tritium from Water Using a Protonic Manganese Oxide Spinel (*In Press*)

Hideki Koyanaka <sup>a</sup> and Hideo Miyatake <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Forward Science Laboratory, Ltd, Oita-City, 870-1124, Japan

<sup>b</sup> Radioisotope Research Center of Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto, 604-8501, Japan