

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14288

研究課題名(和文)トリチウム水分子ピンセットの研究

研究課題名(英文)Study of absolute for tritium water

研究代表者

原田 雅幸 (HARADA, Masayuki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：60133120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：トリチウムの濃縮について重水素を核磁気共鳴装置を使用して、ナノ空間を持つポリビニルポリピロリドン、結晶性セルロース、陰イオン交換樹脂、合成ゼオライト系吸着剤ゼオラムを利用しトリチウム濃縮にかかわる可能性について検討した結果、ポリビニルポリピロリドンについては30%を超える吸着効果を示し、水素結合をもつ部位をもつ狭小場をも併せ持つ吸着体についてトリチウムの良い吸着体とすることを提案できた。

研究成果の概要(英文)：Decrease of tritium for tritium concentration utilizing deuterium using nuclear magnetic resonance apparatus, utilizing nano-space adsorbent, polyvinylpolypyrrolidone, crystalline cellulose, anion exchange resin, synthetic zeolite adsorbent zeolum. As a result, it was suggested that polyvinylpolypyrrolidone exhibits an adsorption effect of more than 30% and that an adsorbent having a tritium with an adsorbent having both a narrow field and a site with a hydrogen bond can be proposed.

研究分野：無機化学

キーワード：トリチウム 濃縮 重水 廃止措置

### 1. 研究開始当初の背景

福島原子炉サイトのトリチウム水は諸事情から放出が不可能である。ほとんどの処理水は逆浸透膜処理水であり、蒸留水に近くトリチウムの混入がなければ自然水として放流可能だが、トリチウムのために大きな数千に及ぶタンクが存在する。これらの数が縮小できれば高レベル廃棄物の置き場として利用でき、原子炉本体の廃止措置が大きく前進することは間違いない。そこで、トリチウム水の水素結合に着目し、その緩和時間を考慮して、ナノ空間に於けるトリチウム水の自由エネルギー増大を利用し分離濃縮を試みる。

### 2. 研究の目的

トリチウムの濃縮についてトリチウムに代わり、重水素を使用し、ナノ空間を持つゼオライト類、メソポーラスシリカ、イオン交換樹脂、高分子化合物等を利用してトリチウム濃縮にかかわる可能性について明確な手段を提案することを目的とする。また、吸着にかかわる原理についても検証する事を目的とする。

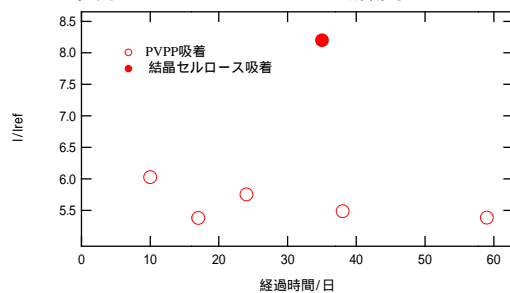
### 3. 研究の方法

重水は濃縮したものを使用せず蒸留水を用いた。ポリプロピレン容器に5 mlの吸着材と蒸留水を共存させて全量を10 mlとした試料を25にて必要量の時間振とうさせた。吸着剤を沈降させた蒸留水は0.45 μmの孔径を持つフィルターで処理をしたものを測定試料とした。吸着処理を行わない基準とする試料も同様の処理を行って核磁気共鳴(NMR)装置にて重水素の測定(D NMR)を行い比較した。NMR測定の際、比較試料としてニトロメタンを基準試薬として二重管にて同時に測定して比較標準とした。

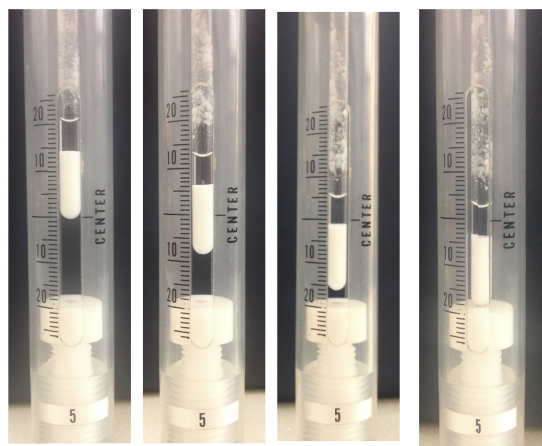
### 4. 研究成果

天然の蒸留水には福島原子炉のトリチウム濃度と比較して2400万倍の重水素水H<sub>2</sub>O存在している。この濃度では比較的容易にD NMR測定が可能である。この濃度で容易に吸着する吸着剤を選定することができればトリチウムの吸着濃縮に十分利用可能であると考えた。一方、水素結合については近年の報告で、その結合距離から、当初結合は弱いと考えていたが、反して質量が重い重水素及びトリチウムが結合すると距離が短くなり、水素結合が強い結合であると報告されていた。水素結合が強ければ当然ながら水素結合を形成する部位を持つ吸着剤には熱力学的に選択的に吸着し、大きな値の平衡が成り立ち濃縮することができると考えられる。しかしながら、その平衡の相手は圧倒的な量の軽水であり、大きく見積もって3桁の同位体効果があったとしてもその平衡に関与するには小さすぎる。そこでこれまでもトリチウムの吸着を利用した濃縮で実績がある吸着剤を見てもナノ及びマイクロな狭小場を持ったシリカ系の吸着剤であった。よって本研究で目指す吸着剤の特性として狭小場を持つ

た吸着材であることはもちろんで、水素結合を占める部位を持つと考えられる吸着剤を積極的に選定して測定を行った。選択した吸着剤は大きな水素結合効果を期待できる点と狭小場として理想的なゲル状態と考えられる、製造したメーカーの異なるポリビニルポリピロリドン(PVPP)、大きな水素結合効果を期待していわゆる糖が連結したような化学組成を持つ結晶性セルロース、PVPPと同様な狭小場と考えられる空間を持つゲル状態の陰イオン交換樹脂、トリチウムで実績のある合成ゼオライト系吸着剤ゼオラムについて吸着効果を測定した。どの吸着体についても当初設定した一度の吸着操作で少なくとも十分の一のトリチウム濃度にするよう



な吸着体はなかった。大きな効果を示した吸着体はSIGMA製のPVPPで70 rpmの振とうに於いて、60日までは最大34%の重水を吸着し、平均は32%の重水を吸着していた。しかしながら、3カ月以上置いたものはPVPPが分解したと考えられ、そのPVPP自身への吸着は減少していた。その時の溶液についてD NMRスペクトルには新しい重水とは考えられない新規のシグナルが見られ、この化合物を解明できれば大きな吸着効果を示す新規吸着体の発見が可能であることが分かった。また、新しい吸着体としてイオン液体を試したが、そのイオン液体自体にかなりの水が溶解することから、吸着量の特定ができなかったが、有効な吸着体と考える。また、温度で直鎖で

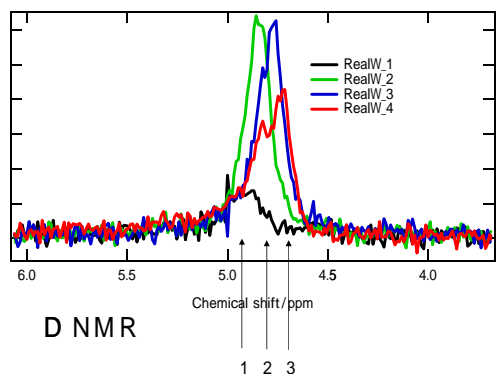


W1 W2 W3 W4

あった高分子が、シュリンクし溶媒である水と分離するNAIPAM = N-Isopropylacrylamideはイオン液体と同様に大きな効果を期待する結果を示した。

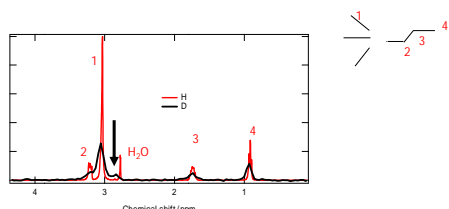
次に、PVPPについて吸着した部位の検討を

行った。図に示すように吸着した PVPP には 3 つの吸着サイトがあるように観測された。このそれぞれの部位には吸着する前の溶媒である水が存在するが、スペクトルには表れていない。これは PVPP がほとんどの重水を吸着していることを示し、条件を新たにすれば吸着量の最適化ができることを示している。この吸着サイトが 3 つであることは表面で 2 カ所、深部等で 1 カ所と考えられるが、以前行ったウラン 6 価の吸着についての吸着サイトとよく似ていることが分かった。すなわち



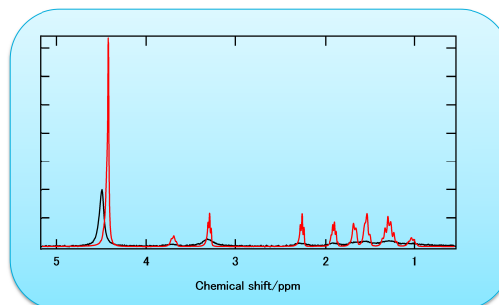
ウラン 6 価の吸着においてはその吸着様式が水素結合を通して行われていることが私信として言われており、そのことと一致している。この PVPP については国内で製造されている安価なもの存在するが、残念ながら大きな吸着量を示すことはなかった。しかしながら、この吸着体は外国製と比較して、初期の粒度が大きく、水に親和したときに柔らかく粒度を落とした状態になる。すなわち、混和後、直ちに分離測定したときにはその吸着量としては大きなものであると考えられ、吸着させる様式について検討が必要と結論された。本来 PVPP はビール等の雑味成分を取るための吸着体として利用されているが、それ自身食品添加物として指定されていることから、自然に対し親和性を有し、廃止措置に利用するには特に優れていると考える。よって大量に使って暖かいアルゴンガスにてトリチウム水を除いた後は焼却等により廃棄可能であり、繰り返し利用を考えなくても良いと思われる。

イオン液体に対する結果は下図に示すよ



うに番号付けた軽水素のスペクトルと重水素スペクトルは化学シフトについて一致している。イオン液体中の得られたスペクトルから、その軽水との強度を比較すると重水としてのものが比較的大きくイオン液体中には濃縮して存在すると考える。今まで多くの疎水性イオン液体が開発されているので、そのイオン液体の選択で有効な吸着体の発

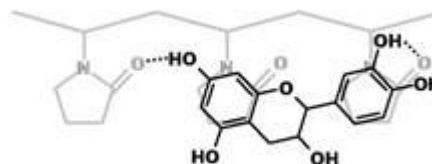
見が期待される。またある温度で混和した状態から二層に分離するような感温性を示す溶媒は、完全混和するためそのような吸着体では大きな分離係数が期待できる。NAIPAM もその可能性を示したが、シクロヘキシルピロリドン NCP も同様な感温性を示し、NAIPAM とは逆に高温にて 2 相分離する感温性試薬である。この場合は



上図に示したが、赤い太い線が分離した NCP 相の重水素スペクトルである。高温での分離にもかかわらず 4.5ppm 付近に見られる溶媒としての水の比率が、40%含水 NCP を考えると重水濃縮したと考えられる。40%の含水溶媒となる関係で、吸着溶媒としては不向きであるが、有効な水素結合部位を持った感温性溶媒であることが示された。

以上のことから有効な水素結合吸着サイトを有する吸着体の開発は糖のような水酸基-OH を多く有する有機化合物を高分子化したものを選択する必要があるが、それだけでは分離係数が熱力学に支配されるため、期待する大きく有効な分離係数を得ることはできない。次に加えることが必要なアイテムは非平衡な熱力学的サイトを必要とし、その有効なものは狭小場を利用することであることが示唆され、それについて得られた結果は分離技術の有効活用とともに進化を必要とされるが、十分採用し利用可能なことと考える。

食品添加物としての PVPP が有効であったことは驚くべきことであったが、その化学構造は非公開であり、一部公開されたものを示す。



このようにポリピロリドンが、ある高分子で架橋されて 3 次元のポリピロリドン高分子としているようであるが、この 3 次元化する化合物が各社で異なっている。大きな吸着を示したシグマ製の合成法は非公開であるが、この製品の吸着様式に関するヒントは長い時間浸食させたサンプルで高磁場側に大きな強度で重水素を持った化合物を示すスペクトルで明らかにした。言い換えれば、高磁場

側に見られた化合物を明らかにすれば、この化合物は PVPP に引けを取らない吸着特性を持つと思われる。このことからこの化合物を明らかにすることが今後の課題と考える。

この研究で明らかな成果は PVPP において数分の蒸留水への接触で 30%を超える天然に存在している重水の吸着がみられ、カラム等の工学的操作をもってすれば、福島第一の処理水で十分にトリチウム濃縮ができることを示すことができた。

#### 5．主な発表論文等

〔学会発表〕(計 1 件)

日本原子力学会「2016 年秋の大会」2016 年 9 月 7 日(水)～9 日(金)久留米シティプラザ[2F-15]トリチウム水濃縮に向けた新規吸着剤への重水の吸着挙動評価

\*原田 雅幸、森 貴宏、深津 勇太、鷹尾 康一朗、塚原 剛彦

#### 6．研究組織

(1)研究代表者

原田 雅幸 (HARADA, Masayuki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：6 0 1 3 3 1 2 0