

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630478

研究課題名(和文) 安全な溶媒抽出法による福島第一発電所の汚染水・廃棄物処理の包括的研究

研究課題名(英文) Effective liquid extraction of Sr(II) from contaminated neutral water

研究代表者

山村 朝雄 (YAMAMURA, Tomoo)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：20281983

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原子力発電所事故のように環境中にセシウム137やストロンチウム90が放出された場合の汚染水の新たな除染方法として、リスクフリー溶媒のHFCと共抽出剤を希釈剤とした溶媒抽出によりSrの抽出( $10^{-1}$ ～ $10^3$ )が可能であることを示した。抽出分配の濃度依存性より決定した化学量論比はSr(DCH18C6)<sub>2</sub>(ここでCは共抽出剤)である。XAFS動径構造関数の解析を第一原理計算による最適化構造と照合した結果、Sr二核錯体Sr<sub>2</sub>C<sub>4</sub>(DCH18C6)<sub>2</sub>が明らかとなった。共抽出剤は錯形成に寄与して抽出イオンの選択性に寄与する興味深い結果を示した。

研究成果の概要(英文)：This report summarizes the recent progress of extraction of Sr(II) from neutral solutions. The extractant used is DCH18C6, HFC's used were pure 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentane (Vertrel XF), etc. Although Sr(II) was not extracted to HFC-DCH18C6 organic phase from neutral aqueous solutions, the excellent extraction was found to be occurred under the coexistence of some kinds of additives such as perfluoro-3,6,9-trioxaundecane-1,10-dione (PFTOUDA), etc. The slope analysis in the distribution dependence against DCH18C6 and PFTOUDA revealed the stoichiometry of the extracted species Sr(DCH18C6)<sub>2</sub>(PFTOUDA)<sub>2</sub>. Radial Distribution Function (RDF) of the extracted Sr(II) species were measured in the BL-27B station of the Photon Factory at KEK. Comparison of the obtained RDF with the simulated structure optimized by the ab initio calculation by using Gaussian03 software, has suggestive of the dinuclear structure in the extracted Sr(II) complexes with 4 Angstrom for Sr-Sr distance.

研究分野：アクチノイド化学

キーワード：ハイドロフルオロカーボン 福島第一発電所事故 汚染水 液体抽出法 ストロンチウム セシウム

## 1. 研究開始当初の背景

2011年3月に発生した東京電力(株)福島第一発電所事故では毎日400万トンずつ増え続ける汚染水の問題のほか、緊急性のため実績のもと採用された固体吸着剤だが、多量の使用済み二次廃棄物の問題が顕在化している。研究代表者らは従来、ハイドロフルオロカーボン(HFC)溶媒がTBP、CMPO等の抽出剤に対する希釈剤として優れ(図1)、ウラン(VI)に対して分配比も高いことを見いだしてきた。一般には困難なセシウム(Cs)、ストロンチウム(Sr)の選択的溶媒抽出も有機溶媒ではあるが実施例が増えており(図2)、HFCを使用すれば抽出剤の溶解度に関する制約が少なくなるため、汚染水中からのアルファ核種、Cs、Srの除去とともに、現場で非常にニーズの強い作業衣の洗浄(除染)において廃水・廃棄物の問題の回避を提案できる。

溶媒抽出法の研究(I)を進め、これに基づき(II)除染プロセスと(III)作業衣除染法の開発を行う。

HFCによる溶媒抽出、HFCによる作業衣除染は研究代表者らがもっぱら牽引してきた先駆的、独創的な研究である。本研究の二次廃棄物の問題のない汚染水処理は、次の段階で必要となる燃料デブリ処理の準備としても重要な研究シーズを提供する。

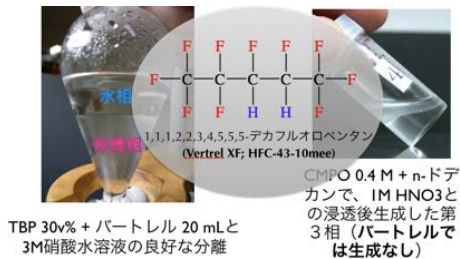


図 1: 抽出溶媒としてのHFC

分類	代表的プロセス名称	抽出剤	希釈剤	研究グループと年代
Sr抽出	SREX、CESE	クラウンエーテル類	有機溶媒	1997-2010、米中
Cs抽出	CSSX	カリックス類	有機溶媒	1999-2005、米中仏
Sr+Cs抽出	UNEX	CCD、PEG、CMPO	有機溶媒	2001-2009、米
	FPEX	クラウン、カリックス、TOA	有機溶媒	2001-2009、米

図 2: 実用的Sr、Cs溶媒抽出の進展

## 2. 研究の目的

福島第一発電所で必要な汚染水処理に耐放射線性、不燃性、無毒性に優れ、オゾン層破壊係数ゼロ、地球温暖化係数の小さなハイドロフルオロカーボン(HFC)を利用した除染プロセスを構築する。HFC溶媒の抽出剤の高い溶解性と、精製・再利用が極めて容易であることを利用すれば、(I)二次廃棄物を生じないCs、Sr液体抽出除染法が可能となる。これに基づき(II)汚染水からの放射性核種の除染プロセスの開発を行う。

## 3. 研究の方法

東京電力(株)福島第一原子力発電所の事故により、ウランの核分裂により派生したセシウム137やストロンチウム90を含む放射性物質が原子炉建屋外に流出し問題となっている。海中にはCsはほぼ含まれないが、Srは8mg/L溶存している上に、マグネシウム(Mg)とカルシウム(Ca)がSrの各200倍と50倍溶存している。汚染水中には海水が混合しているため、同族元素からの選択的抽出法の開発は不可欠である。

本研究では、優れた溶媒和特性、低毒性、不燃性、化学的安定性を示すHFCを希釈剤とした溶媒抽出を用いた汚染水の除染について提案し、本方法の有用性について検討した。

## 4. 研究成果

### (1) H25年度

二次廃棄物を生じないCs、Sr液体抽出除染法

酸性条件でのストロンチウムの抽出に関して、分配比Dの時間依存性と硝酸濃度依存性を測定し、実験条件確立、再現性、文献との整合性について検討した。

### 実験方法

パートレルXH、MCAは三井・デュポンフロロケミカル(株)から提供されたものを精製なしに使用した。硝酸(60-61wt%)は和光純薬工業株式会社から購入したものを使用した。ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6(DCH18C6、図3)を和光純薬工業株式会社から購入し、精製なしで使用した。

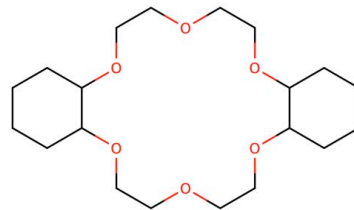


図 3: DCH18C6の構造式

酸性条件での実験方法を図4に示す。

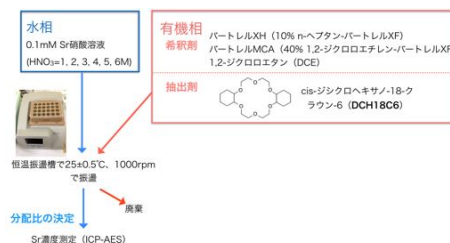


図 4: 酸性条件での実験方法

### 結果と考察

ストロンチウム 0.1 mMにおける振盪時間と分配比の関係を図5に示す。本研究では振盪時間が5分以降はDは一定であり、振盪

時間5分で平衡に到達している。以降の実験では振盪時間を5分で行った。

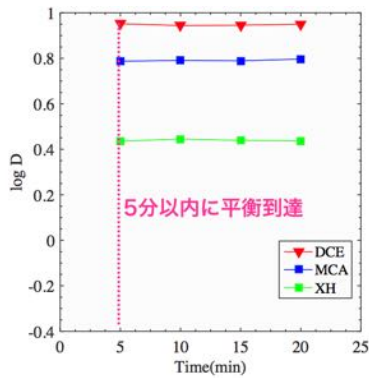


図 5: 分配比 $D$ の時間依存性 (25 °C、1000 rpm、DCH18C6 : 0.05 M、 $\text{HNO}_3$  : 2 M)

硝酸濃度とストロンチウムの分配比の関係を図 6に示す。文献[1]と同条件 (DCE、トレーサー) で良好な一致、再現性を示した。

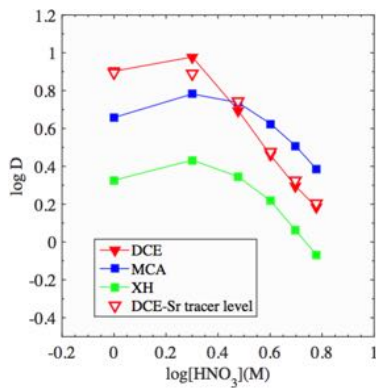


図 6:  $D$ の硝酸濃度依存性 (Sr : 0.1 mM、25 °C、1000 rpm)

次いで、酸性条件における、I族、II族イオンの系統性の評価を行った。Na、Mg、Ca、Csはほとんど抽出されずSr、Kが抽出されたことから、DCH18C6のイオン選択性はSr、K付近にある。HFCを希釈剤とすることでKをマスクすることができる (図 7)。

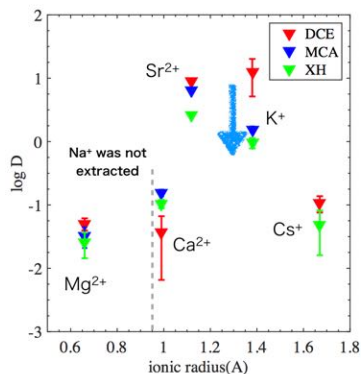


図 7: 酸性条件での系統性の評価

## (2) H26年度

汚染水からの放射性核種の除染プロセスの開発

中性条件でのストロンチウムの抽出に関し、共抽出剤の選定および分配比 $D$ の時間依存性について検討した。

### 実験方法

バートレルXH、MCAは三井・デュポンフロロケミカル (株) から提供されたものを精製なしに使用した。

ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6 (DCH18C6) は和光純薬工業株式会社から購入し、精製なしで使用した。

共抽出剤 PFTOUDA (Perfluoro-3, 6, 9-trioxaundecane-1, 11-dioic acid)、PFTODA (Perfluoro-3, 6, 9-trioxadecanoic acid)、DMDFTOUD (Dimethyl dodecane-1, 11-dioate) は和光純薬工業株式会社から購入し、精製なしで使用した。

中性条件での実験方法を図 8に示す。

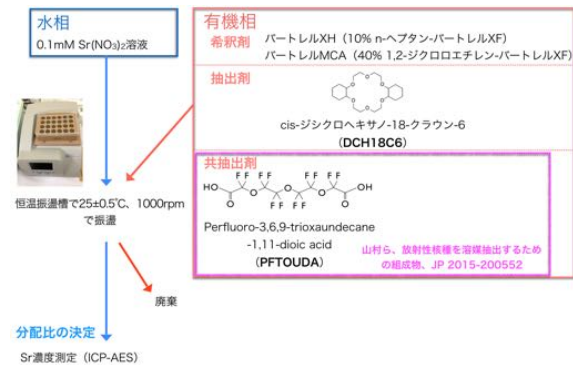


図 8: 中性条件での実験方法

### ストロンチウム分配比の時間依存性

ストロンチウム 0.1 mMにおける振盪時間と分配比の関係を図 9、Table 1に示す。

PFTOUDA系は5minで平衡に達し、それぞれ $D$ (MCA) ~ 80、 $D$ (XH) ~ 60を示した。

DMDFTOUD系では、 $D_{max}$ (MCA) ~ 290、 $D_{max}$ (XH) ~ 40を示した後に減少した。形成された共抽出錯体の解離の可能性が推察される。

大きな分配比 ( $D > 100$ ) を持つPFTODAでは、水相中Sr濃度が非常に低く、ICP-AES装置での濃度測定による $D$ 決定は困難であったため、東北大学電子光物理学研究センターの直線加速器 (LINAC) でSr-85製造し、Ge半導体検出器による放射能測定で決定した。その結果、 $D_{max}$ (MCA) ~ 950、 $D_{max}$ (XH) ~ 400を示した。

### 分配比 $D$ の共抽出剤濃度依存性

ストロンチウム 0.1 mMにおける共抽出剤濃度と分配比の関係を図 10に示す。共抽出剤濃度依存性の傾きから、ストロンチウムと共抽出剤の化学量論比は 1:2である。

### 分配比 $D$ の抽出剤濃度依存性 (PFTOUDA系)

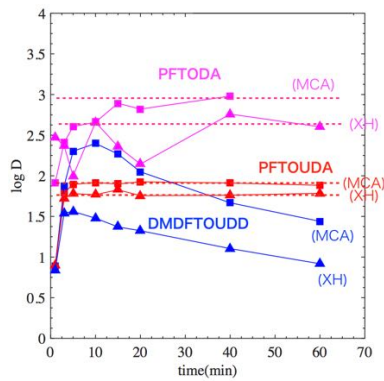


図 9: DCH18C6 (0.02 M) - 共抽出剤 (0.02 M) - HFC系のDの時間依存性

表 1: 分配比Dと平衡到達時間

共抽出剤	D		平衡到達時間 /min
	XH	MCA	
PFTODA	60	80	5
DMDFTOUDD	40	250	10 (その後D減少)
PFTODA	400	950	~ 15

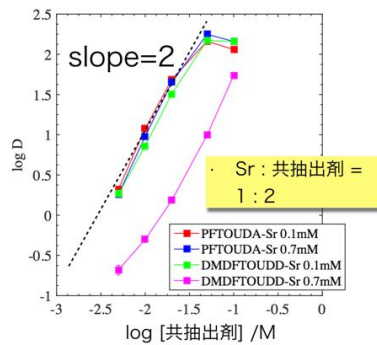


図 10: DCH18C6 (0.02 M) - 共抽出剤-XH系のDの共抽出剤濃度依存性 (5 min)

ストロンチウム 0.1 mMにおける抽出剤濃度と分配比の関係を図 11に示す。

[Sr] << [DCH18C6]では、Dはほぼ一定である。[DCH18C6]増大とともに若干の減少があることは文献[2]と同様である。

[DCH18C6]/[Sr] ~ 10の領域では抽出剤濃度依存性の傾きより、化学量論比Sr : DCH18C6 = 1 : 1である。

抽出機構の模式図を図 18に示す。

#### 共抽出剤の酸としての性質

Sr溶媒抽出では、硝酸酸性水溶液からのDCH18C6による分配比よりも硝酸ストロンチウム塩水溶液(中性溶液)からの共抽出剤を用いた場合の分配比の方がはるかに高い。共抽出剤の機能理解が適切な抽出条件を選出するためには重要である。HFC相にSr<sup>2+</sup>が抽出される際の共抽出剤の働きの一つに電荷中和が考えられる(クラウンエーテルには電荷中和能力がないため)。そこで、共抽出剤の酸塩基滴定により、共抽出剤の性質を確認した。

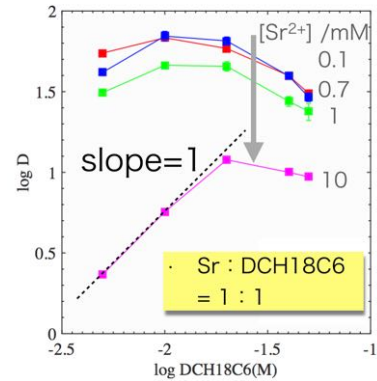


図 11: Sr : 0.1 mM、PFTODA (0.02 M) -XH系のDの抽出剤濃度依存性 (5 min)

PFTODAの酸塩基滴定曲線を図 12に示す。典型的な強酸-強塩基の中和曲線である。

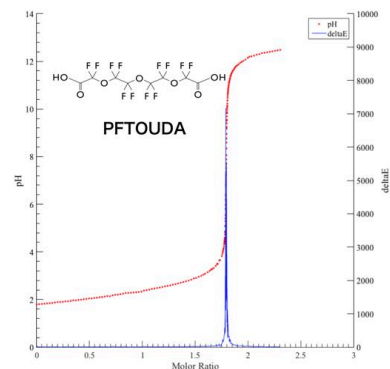


図 12: PFTODAのNaOHによる酸塩基滴定曲線

#### 共抽出錯体の構造解析 放射光を利用した動径構造関数

共抽出錯体の構造解析のため、高エネルギー加速器研究機構においてXAFS測定を行った(表 2、図 13)。

表 2: 測定条件

試料番号	液性	Sr濃度
16021501	PFTODA (0.02M) + DCH18C6 (0.02M) を含むVertrel XH	10 mM
16021502	DMDFTOUDD (0.02M) + DCH18C6 (0.02M) を含むVertrel XH	10 mM
16021503	PFTODA (0.02M) + DCH18C6 (0.02M) を含むVertrel XH	10 mM
16021504	中性Sr水溶液 (リファレンス)	10 mM

XAFS測定結果より、Sr-Sr二核錯体の形成が強く示唆されている。また、Sr-Sr間の距離は4 Å、Srまわりの酸素原子配位数は6 ~ 7であることも示唆されている。

そこで量子化学計算を用いて、XAFS測定で得られた構造を実現するような構造を検討した。

#### 量子化学計算による抽出構造

東北大学金属材料研究所 計算材料学センターのスーパーコンピュータ : HITACHI

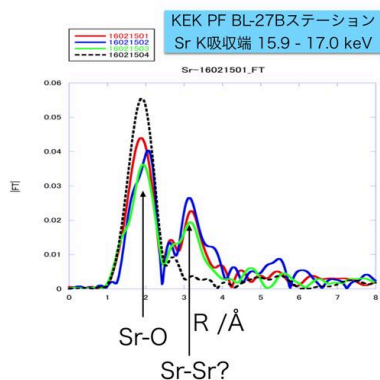


図 13: 共抽出錯体のXAFS測定結果 (動径構造関数: 動径構造関数では測定値が実際の距離よりも 0.2 ~ 0.4 Å小さく出る。)

スーパーテクニカルサーバSR16000 モデル M1を使用し、計算方法としてGaussian09、B3LYPを用いて量子化学計算による抽出構造を検討した。

Sr 二核錯体 (図 14) として、クラウンエーテルを第一配位圏とした  $\text{Sr}_2(\text{DCH18C6})_2(\text{PFTOUDA})_4$  の真空中最適構造として、図 15が得られた。Sr-Sr間距離が 4.448 ÅとXAFS測定結果と大きく乖離している。

構造1:  $\mu\text{-di-L-O}_6\text{-bis}(\text{Sr-L-O}_6)$

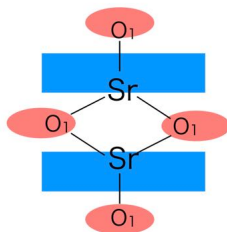


図 14: Sr二核錯体の構造

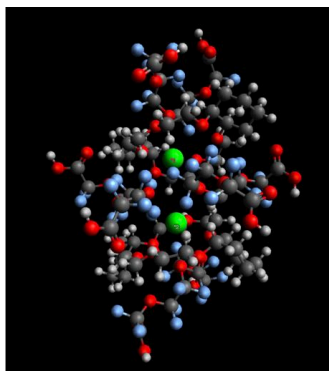


図 15:  $\text{Sr}_2(\text{DCH18C6})_2(\text{PFTOUDA})_4$  (真空中最適構造)

そこで、クラウンエーテルを第二配位圏とした  $\text{Sr}_2(\text{PFTOUDA})_4$  の真空中最適構造として、図 16が得られた。Sr-Sr間距離が

4.056 ÅとXAFS測定結果に近い値が得られた。

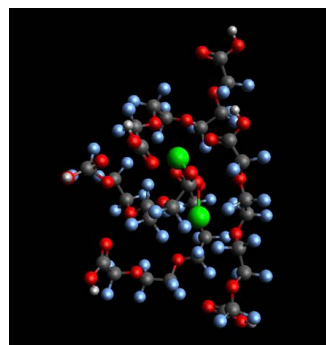


図 16:  $\text{Sr}_2(\text{PFTOUDA})_4$  (真空中最適構造)

クラウンエーテルは本抽出方法に不可欠であることから、今後、クラウンエーテルの第二配位圏での構造解析をNMR、小角X線散乱法を用いて実施する。

#### 中性条件におけるI族、II族イオンの系統性の評価

Na、Mg、Ca、Csはほとんど抽出されず Sr、Kが抽出されたことから、DCH18C6のイオン選択性はSr、K付近にある。HFCを希釈剤とすることでKをマスクすることができる (図 17)。抽出機構の模式図を図 18に示す。

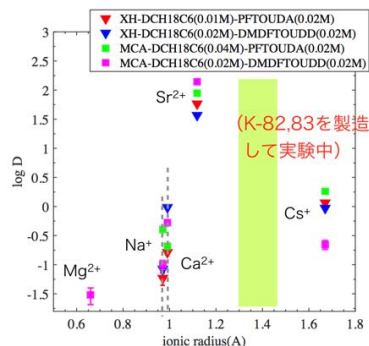


図 17: 酸性条件での系統性の評価

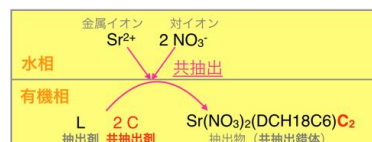


図 18: 抽出機構の模式図

#### γ線照射耐性の評価

抽出剤を希釈剤に添加した後にγ線照射した場合と γ線照射後に抽出剤を希釈剤に添加した場合について分配比Dの照射線量依存性を評価した。

その結果、γ線照射による影響は見られなかった (図 19、20)。照射後に抽出剤を

添加した場合のDが照射前に抽出剤を添加したそれよりも大きいのは、抽出剤が照射による影響を受けていると考えられる。

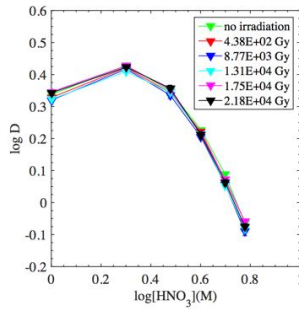


図 19: XH-DCH18C6 (0.05M) におけるDの照射線量依存性 (25 °C、Sr 0.1mM) (希釈剤の照射前から抽出剤を添加)

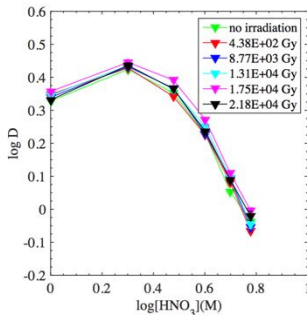


図 20: XH-DCH18C6 (0.05M) におけるDの照射線量依存性 (25 °C、Sr 0.1mM) (希釈剤の照射後に抽出剤を添加)

#### <参考文献>

[1] : A. Kumer, P. K. Mohapatra, P. N. Pathak, V. K. Manchanda, Talanta, 387-395 (1997).

[2] : N. Sistkova, M. Kolarova, M. Lucanikova, M. Belohradsky, and J. Rais, Sep. Sci. Tech., 2174-2182 (2011).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計8件)

1. 白崎謙次, 永井満家, 山村朝雄, セシウム、ストロンチウムの選択的抽出の検討 リスクフリー溶媒による溶媒抽出化学 III, 日本原子力学会 2016 春の年会, 2016年3月27日, 東北大学 (宮城県仙台市) .
2. 永井満家, 白崎謙次, 坂本清志, 山村朝雄, 溶媒抽出法による中性溶液からのCs、Sr の選択的抽出のための基礎的研究 II, 第39回日本原子力学会東北支部交流会, 2015年12月18日, 東北大学 (宮城県仙台市) .

3. 永井満家, 白崎謙次, 坂本清志, 山村朝雄, セシウム、ストロンチウムの選択的抽出の検討 リスクフリー溶媒による溶媒抽出化学 III , 2015 日本放射化学学会・第 59 回放射化学討論会, 2015年9月26日, 東北大学 (宮城県仙台市) .
4. 白崎謙次, 永井満家, 坂本清志, 山村朝雄, 溶媒抽出法によるCs、Sr の選択的抽出の検討 II, 2015 日本放射化学学会・第5 回放射化学討論会, 2015年9月25日, 東北大学 (宮城県仙台市) .
5. 永井満家, 白崎謙次, 坂本清志, 山村朝雄, セシウム、ストロンチウムの選択的抽出の検討 リスクフリー溶媒による溶媒抽出化学 II, 日本原子力学会 2015 春の年会, 2015年3月19日, 茨城大学 (茨城県日立市) .
6. 永井満家, 白崎謙次, 坂本清志, 山村朝雄, 溶媒抽出法による中性溶液からの Cs、Sr の選択的抽出のための基礎的研究, 第38回日本原子力学会東北支部交流会, 2014年12月5日, 東北大学 (宮城県仙台市) .
7. 永井満家, 白崎謙次, 坂本清志, 山村朝雄, 溶媒抽出法による Cs、Sr の選択的抽出 の検討, 2014 日本放射化学学会年会・第58回放射化学討論会, 2014年9月13日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市) .
8. 永井満家, 白崎謙次, 坂本清志, 山村朝雄, セシウム、ストロンチウムの選択的抽出, 日本原子力学会 2014 秋の大会, 2014年9月10日, 京都大学 (京都府京都市) .

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

山村 朝雄 (YAMAMURA, Tomoo)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号: 20281983

##### (2) 研究分担者

永井 満家 (NAGAI, Mitsuie)  
東北大学・金属材料研究所・技術職員  
研究者番号: 00724733

##### (3) 研究分担者

永田 晋二 (NAGATA, Shinji)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号: 40208012

##### (4) 研究分担者

李 徳新 (LI, Dexin)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号: 40281985

##### (5) 研究分担者

白崎 謙次 (SIRASAKI, Kenji)  
東北大学・金属材料研究所・技術職員  
研究者番号: 70447176