

不燃性HFCによる溶媒抽出法による汚染水除染法の研究

山村 朝雄
Yamamura Tomoo

1. はじめに

東京電力(株)福島第一原子力発電所の事故により、燃料デブリや汚染滞留水の処理が問題となった。固体から無吸着剤を利用した SARRY, ALPS 等が活用され汚染水料低減に一定の進展が見られている。他方、使用済みの吸着剤という二次廃棄物が多量に蓄積し、この処理は今後の開発に委ねられている。筆者らは、二次廃棄物を排出せず、現場への配備が可能なコンパクトかつ高い除去性能を有する溶媒抽出法を提案する。

2. ALPS による汚染水処理と二次廃棄物の問題

福島第一原子力発電所では、U の核分裂により生成し原子炉内に管理されるべき ^{137}Cs や ^{90}Sr を含む放射性物質が流出した。西原らは、東京電力(株)福島第一原子力発電所の 1~3 号機の原子炉から汚染水への放出率¹⁾について研究し、 ^3H 、核分裂生成物の放射性の I, Cs はほとんど(放出率 10~100%)放出されていること示した。現在原子炉中の燃料体を冷却するために水(400m³/日)を循環させているが、地下水(400m³/日)の流入により、保管する汚染水(400m³/日)は日々増加の一途をたどった。汚染水中に半減期がともに約 30 年の ^{137}Cs と ^{90}Sr が特に多く含まれることが人々の生活に大きな影響を与えている。

汚染水のうち放射性物質濃度 10^6 [Bq/L] 以上の高濃度汚染水として、淡水化装置から発生する RO 濃縮塩水、これから Sr と Cs を除去した Sr 除去水と、 ^3H 以外は 10^3 [Bq/L] 程度に除染された ALPS 処理水がある。この全量は現在も増え続け、2016 年 11 月

時点で 85 万 t を超えている。高濃度汚染水以外には、地下水バイパス、サブドレン、地下水ドレン、ウェルポイント水等の地下水の放射性物質濃度が最大 10^7 未満、排水路水の雨水の放射性物質濃度が 10^3 未満である。これらの告示濃度限度(核種ごと毎日 2 L 飲み続けると 1 mSv/y の被ばく)の 10^5 を上回る水が多量に存在することが汚染水の問題である²⁾。

図 1 に現状の汚染水処理プロセスと二次廃棄物の貯蔵量を示す。2013 年 3 月 19 日における第 1 系統の二次廃棄物は廃吸着塔が 416 本、スラッジが 597m³、第 2 系統の廃吸着塔が 74 本となっている。

ALPS 稼働による処理操作では、その後の減容が困難な固体の放射性二次廃棄物の発生は避けられない。現在の第 2 Cs 吸着装置(SARRY)や多核種除去設備(ALPS)で使用されている固体吸着除去法は耐放射線性、簡便性、安定化の利点があるとされる(表 1)。しかし、実際には強力な放射線量のた

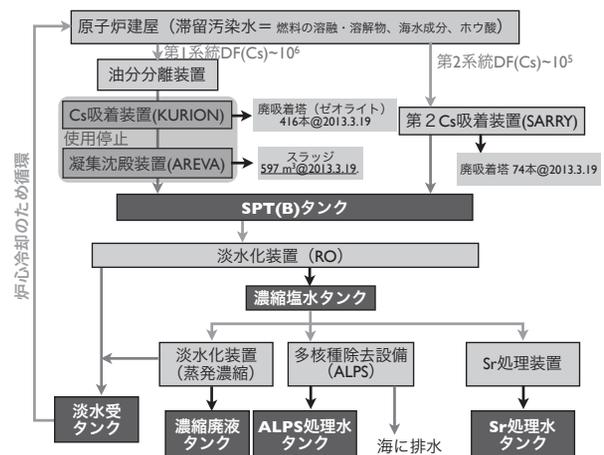


図 1 汚染水処理プロセスの概要と個体廃棄物の排出

表1 多核種除去装置 (ALPS) を構成する除去法

設備	収容	除去対象核種	塔数	吸着剤
前処理設備	鉄共沈設備	α 核種, ^{60}Co , ^{54}Mn 等		$\text{NaClO}+\text{FeCl}_3+\text{NaOH}$ (pH 調整)
	炭素塩沈殿処理設備	Sr 吸着阻害イオン (Mg, Ca 等) の除去, $^{89}\text{Sr}, ^{90}\text{Sr}$ の粗取り		$\text{NaCO}_3+\text{NaOH}$
多核種除去装置	吸着塔	コロイド	1	活性炭
		Sr (M^{2+})	3	チタン酸塩
		Cs	2	フェロシアン化合物
		I*	2	Ag 吸着活性炭*
		Sb*	2	酸化チタン
		Co ($\text{M}^{2+}, \text{M}^{3+}$)*	4	キレート樹脂
	処理カラム	Ru, 負電荷コロイド*	1+1	樹脂系吸着剤

* 除去性能の向上策必要 (告示濃度限度以下だが検出)

め吸着剤の分解, Cs やシアン化ガスの揮発の問題があり, ゼオライト等は減容できず二次廃棄物として増大し続け, この二次廃棄物処理法開発が必要になっている。このような逆説的な課題は, 固体吸着剤が緊急に間に合わせとして利用されてきたことを端的に示しているといえよう。

固体廃棄物の保管管理状況は, 水処理二次廃棄物は廃スラッジが 597m^3 , 濃縮廃液が $9,238\text{m}^3$, 使用済みベッセル・ALPS 保管容器が 3,126 体である³⁾。

3. Cs, Sr の除去方法

Cs の粘土鉱物による吸着は, 珪酸塩鉱物の四面体シートが作る 6 員環構造の空孔にセシウムイオンが適合することにより生じる。このような性質を利用した無機イオン交換体が Cs の選択的吸着剤として利用されている⁴⁾。

アルカリ金属イオンを選択的に補修する天然の高分子はイオノフォアであり, これに対する人工の分子としてクラウンエーテルは創製された⁵⁾。ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6 (図 2) は, アルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンと安定な錯体を作る環状の多座配位子である。

この環状多座配位子は金属イオンのイオン半径の違いに基づき生成する錯体の安定性が著しく変化する (表 2), 選択的に分子と錯体を形成する。この応用としては, より高度の選択性を示す新しい形の錯体を見出すことや, 液液分離により同位体分離のような高度な分離を行うことが研究されてきた。クラウンエーテル単体は水溶性を示すため, 応用にお

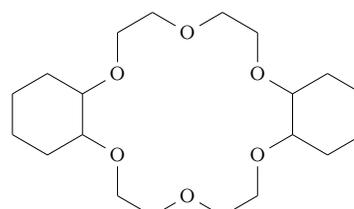


図 2 DCH18C6

表 2 アルカリ金属元素 (1 族) とアルカリ土類元素 (2 族) のイオン半径 (r_M ⁶⁾) とクラウンエーテルのキャビティ半径 (r_c)

周期	金属イオン			クラウンエーテル	
	族	元素	r_M [pm]	種類	r_c [pm]
2	2	^4Be	31		
2	1	^3Li	60		
3	2	^{12}Mg	65		
3	1	^{11}Na	95	15C5	85-110
4	2	^{20}Ca	99		
4	1	^{19}K	133	18C6	130-160
5	2	^{38}Sr	113		
5	1	^{37}Rb	148		
6	2	^{56}Ba	135		
7	2	^{88}Ra	140		
6	1	^{55}Cs	169	21C7	170-215

いては, これをポリマーの側鎖に固定するか, 高分子化することにより, 水への溶解度を減少させる努力が払われてきた。

溶媒抽出法は金属イオンの有効な分離法の 1 つであり, 核燃料サイクルでは PUREX 法と呼ばれる TBP を抽出剤, ドデカン を希釈剤とした使用済核燃料からの U, Pu の溶媒抽出が行われている。また派生する高レベル放射性廃棄物から溶媒抽出法を

表3 Cs, Srの溶媒抽出の状況(希釈剤はすべて有機溶媒)

抽出対象	代表的プロセス名称	抽出剤 [§]	年代と研究グループ	文献
Sr	SREX, CES	CE	1997-2010, 米中	7-9)
Cs	CSSX	Clx	1999-2005, 米中仏	10, 11)
Sr+Cs	UNEX	CCD, PEG, CMPO	2001-2009, 米	12-19)
Sr+Cs	FPEX	CE, Clx, TOA	2001-2009, 米	18, 19)

[§]CE: クラウンエーテル類, Clx: カリックスアレーン類

表4 市販のバートレル溶媒の添加物と主な特性

溶媒	添加物	b.p. ℃	引火点 ℃	オゾン層破壊係数 (ODP) ^{b)}
バートレル XF	なし	55	-	0
バートレル XH	<i>n</i> -heptane 4-10 wt% ^{a)}	53	-	0
バートレル MCA	<i>trans</i> -1,2-dichloroethylene 35-41 wt% ^{a)}	39	-	0
ドデカン	-	215	74	-

^{a)} 共沸混合物

^{b)} CFC-11 を 1 とする

用いて Cs, Sr を分離する方法は, 1990 年代以降検討されてきた(表3)。

代表的プロセスとして, SREX, CESE, CSSX, UNEX, FPEX が挙げられる。強塩基溶液中からの Cs 抽出に関しては, カリックスアレーンクラウンエーテル BOBCalix6 を使用することにより除染係数 4×10^4 を達成したという報告がある²⁰⁾。

酸性溶液中からのセシウム抽出では, 抽出剤としてジベンゾ-21-クラウン-7 (DB21C7) 又はジベンゾ-24-クラウン-8 (DB24C8), 希釈剤として 1,2-ジクロロエタンを用いることが報告されている²¹⁾。

また Sr の抽出に関しては, 抽出剤としてジシクロヘキサノ-18-クラウン-6 (DCH18C6), 希釈剤として TBP, ドデカン更に *n*-オクタノールの混合物を用いることにより, 酸性溶液中から Sr を抽出できることが報告されている²²⁾。

しかし, いずれの抽出系においても希釈剤が可燃性で毒性が強いため環境への負荷が大きい。

4. 不燃性溶媒 HFC を利用する抽出法とは

筆者らは核燃料再処理の中で不燃性のハイドロフルオロカーボン (HFC) の使用を提案した²³⁾。この溶媒 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン (HFC-43-10mee, 製品名: バートレル XF, (図3)) は TBP

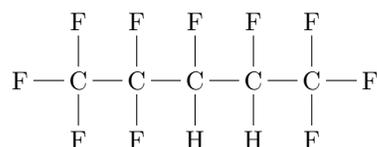


図3 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン (HFC-43-10mee) の化学構造式

による硝酸ウラニルの抽出のための希釈剤として, 抽出剤 (TBP) の溶解力が高いこと, 混合溶液は水との優れた相分離を示すこと, HFC-43-10mee の γ -線照射に対する抵抗は *n*-ドデカンより高いことといった優れた特徴を示す。

筆者らは図3に示す構造を持つハイドロフルオロカーボンの1種であり, 不燃性かつ毒性が低いバートレル XH を希釈剤として用い, リン酸トリブチル (TBP) 若しくはカルバモイルフォスフィンオキサイド (CMPO) を抽出剤として用いることにより U の溶媒抽出を報告している²³⁾。

HFC-43-10mee はバートレル XF として三井・デュポンフロロケミカル(株)により市販されている²⁴⁾。水素原子の導入による大気寿命の低減やオゾン層の破壊原因の塩素原子を除外することにより HFC-43-10mee のオゾン層破壊係数は 0 である。様々な有機化合物を溶解する能力は, 洗浄剤, 分散媒, 乾燥用流体, 溶媒として有用である。表4に示すように,

HFC-43-10mee の共沸混合物が知られており、*n*-ヘプタンを4~10 wt% 添加したバートレル XH や、*trans*-1,2-ジクロロエチレンを35~41 wt% 含むバートレル MCA が市販されている。

筆者らは、二次廃棄物を生じない液体抽出除染法の研究を進め、核燃料再処理におけるバートレル-TBP 系での U の抽出を実証するとともに、バートレル系溶媒への放射線照射試験を行い、耐放射線性を確認している²³⁾。

5. HFC による酸性水溶液からの Sr 抽出

酸性水溶液からの抽出では、ジクロロエタンを溶媒とした Sr 抽出が報告されていて、HFC でも同様の抽出挙動が観察される (図4)。酸性水溶液からの溶媒抽出実験は希釈剤としてバートレル MCA, XH, 1,2-ジクロロエタン (DCE) を、抽出剤として DCH18C6 を用いて行った。抽出されるイオンを I 族 (アルカリ金属イオン), II 族 (アルカリ土類金属) イオンの中で変化させると、イオン半径が段階的に変化する。このようにイオン半径を変化させた場合の分配係数は、よく知られているように、K において最大となる。このことは、海水のみならず、地表水に多く含まれる K が Sr に優先して抽出されることを示す。

6. 共抽出剤の添加で中性の汚染水からも抽出除去できる

中性水溶液からは溶媒抽出が困難であるため、筆者らは共抽出剤の添加で行えないかを検討し、図5に示す3種類の共抽出剤にたどり着いた。

高分配比を与える PFTODA の測定は ICP-AES では困難であったため、ICP-MS を用いて測定した。共抽出剤として PFTODA を用いた平衡分配比は最大 1.4×10^4 で、PFTOUDA, DMDFTOUDD を用いた場合と比べて非常に高い (表5)。

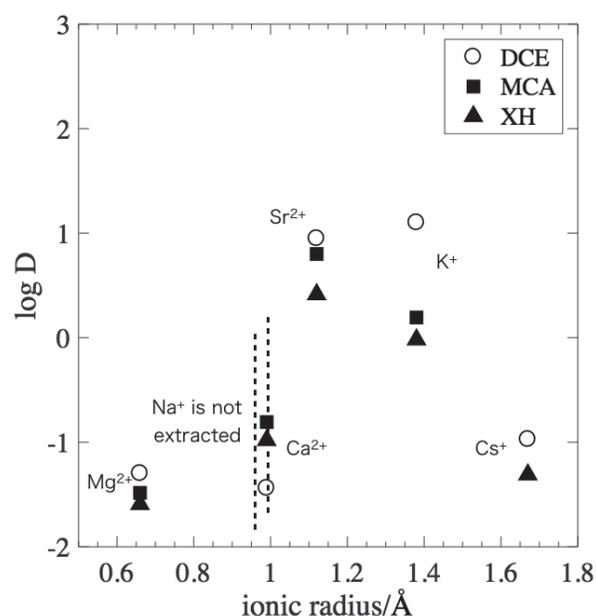


図4 DCH18C6 0.05 M と希釈剤で構成される抽出剤による2 M 硝酸水溶液からのアルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンの抽出

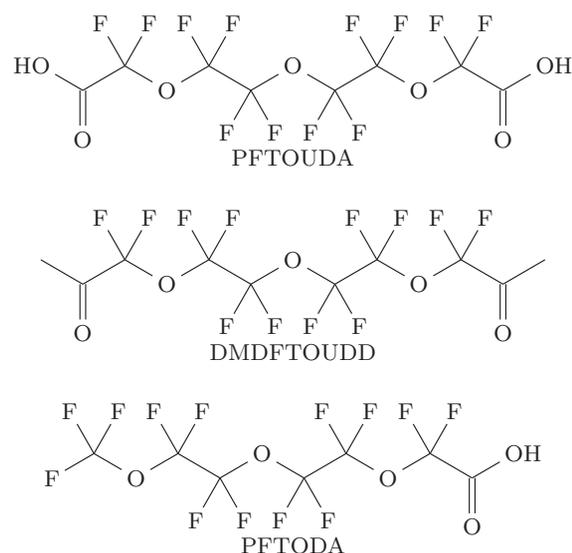


図5 共抽出剤の化学構造式

表5 希釈剤バートレル MCA, XH, 抽出剤 DCH18C6, 共抽出剤 PFTOUDA, DMDFTOUDD, PFTODA における Sr 分配比

	PFTOUDA	DMDFTOUDD	PFTODA
バートレル MCA	7.86×10^1	2.00×10^2	2.9×10^3
バートレル XH	6.02×10^1	3.64×10^1	1.4×10^4

7. Srのイオン半径にフィットさせた共抽出剤

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(図6)。共抽出剤を用いることでSr, Kに対する分配比は酸性条件に比べて大きくなり, Srでは酸性条件の10倍以上の値を示した。希釈剤がDCEの場合は $D_k > D_{sr}$ であったが, HFCでは $D_{sr} > D_k$ であり, HFCを希釈剤とすることでKをマスクすることができる。

8. 溶媒抽出法でどのように汚染水除染を行うか

HFCは耐放射線性が強く無毒性であり, しかも, 潜熱が小さいことから蒸留による精製・再利用が極めて容易であり, 高速な抽出・脱離で劣化・使用量の抑制が可能で, 放射性元素と少量の劣化物を究極的な安定化法であるガラス固化にむけ, 有機物は減容できる利点は大きい。

HFCを利用するCs, Srの抽出法の開発とは, 非常にリスクの低いHFCを媒介として放射性Cs, Srを含む汚染水の抽出除染を担わせ, 処理後は溶媒を再生利用することにより, 劣化物と放射性物質はガラス固化で最大の減容効果が得られる, 二次廃棄物

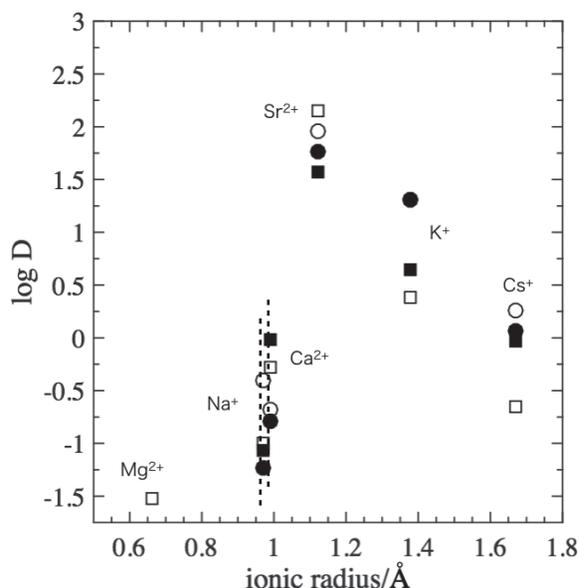


図6 抽出体系のアルカリ金属イオン, アルカリ土類金属イオンの分配比

中性条件で共抽出剤として0.02 MのPFTOUDA(丸), DMDFTOUD(四角)を用いた不燃性HFC(XH:塗りつぶし, MCA:白抜き)を希釈剤としている。DCH18C6濃度は0.01 M(●), 0.02 M(■, □), 0.04 M(○)

の排出を極小化するシステムを開発することである。

以上より, Srの抽出剤候補は18C6系となり, Csの抽出剤候補は21C7系, 24C8系, 及びカリックスアレーンクラウンエーテルである。

筆者らは, 汚染水に抽出剤・ハイドロフルオロカーボン(HFC)を混合し, 有機相を分離することでSr, Csを除染できると提案した(図7)。水相は除染済みで廃棄でき, 有機相を蒸留しHFCを回収する。残渣は高放射能廃棄物として処理, 回収HFCに抽出剤を混合して再利用, という手順で除染できる。このように, 逆抽出は行わずにHFCの蒸留除去により選択的に抽出された放射性物質を単離し, ガラス固化等の廃棄処理にそのまま回す簡便な方法である。

現行法である固体吸着剤を用いた方法との本システムの比較を図8に示す。現行法の利点は, 固体吸

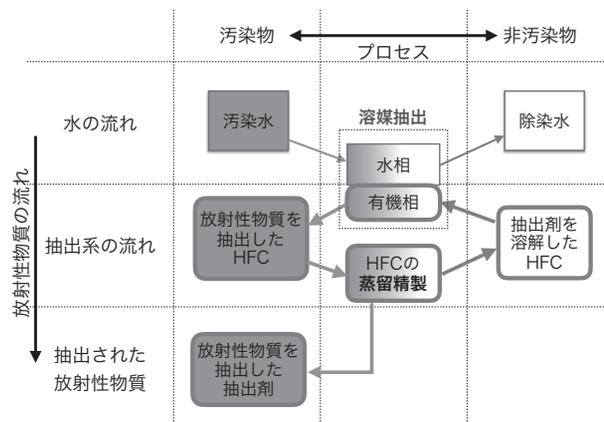


図7 HFCを用いた溶媒抽出による除染の手順

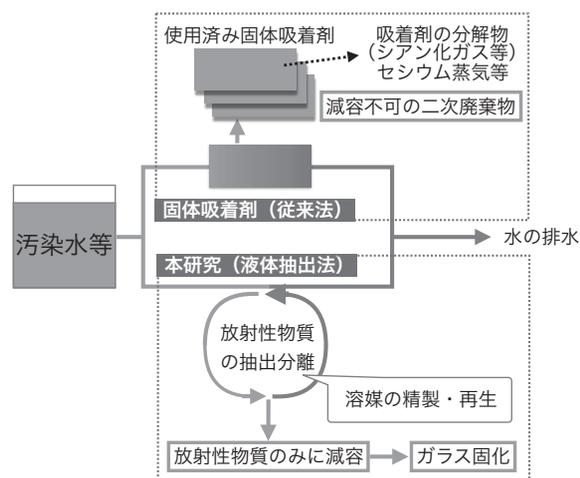


図8 バートレル系溶媒抽出と現行法の比較

着剤を用いるため耐放射線性が高く、システムを簡便、安定化できる点にある。欠点としては、ゼオライト等は減容できなく、吸着剤の分解やCs、シアン化ガスの揮発の生じる恐れがあり、増大し続ける二次廃棄物とこの処理方法開発の必要性がある。筆者らの研究している液体抽出法は、耐放射線性が高く、不燃性・無毒性のバートレルを用いることにより従来溶媒の問題を克服しており、究極的な安定化法であるガラス固化に向け、有機物を減容できる利点がある。また、水・バートレルの再生、再利用が可能であり、将来的にデブリ処理への拡張性を有している。今後の課題としては、Cs及びSrの抽出剤、プロセスの最適化が必要であるが、高速な抽出・脱離により劣化・使用量の抑制が可能であると考えられる。

装置は図9に示すように、多段の抽出プロセスにより処理水中の放射能を基準値以下に低下させることを目標とする。

9. 結論

東京電力(株)福島第一原子力発電所の事故により、Uの核分裂により派生した¹³⁷Csや⁹⁰Srを含む放射性物質の原子炉建屋外への流出が問題視されている。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

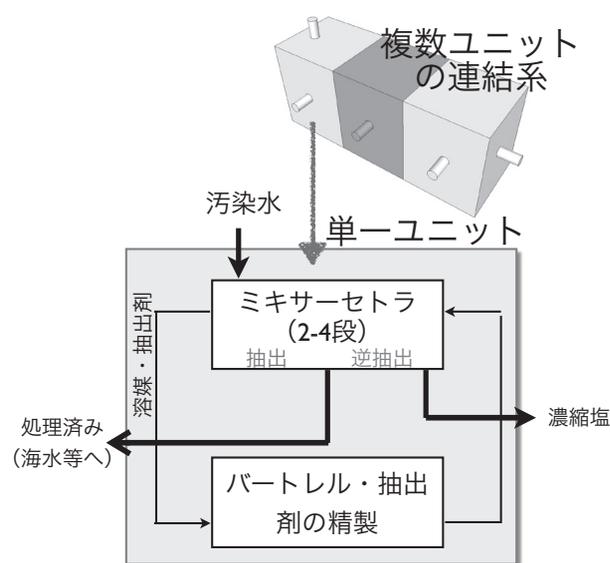


図9 不燃性溶媒を利用した汚染水除染抽出装置のイメージ

の有用性について検討した。

また共抽出剤としてPFTODAを用いた平衡分配比は最大 1.4×10^4 で、PFTODA, DMDFTOUDDDを用いた場合と比べて非常に高い。汚染水中のSrの除去について途を開く可能性がある。

10. 謝辞

本研究を行うにあたり、東北大学金属材料研究所の白崎謙次技術職員、永井満家技術職員、高橋晃技術補佐員にお世話になりましたことを感謝します。バートレルをご提供くださいました三井・デュポンフロロケミカル(株)に厚く御礼申し上げます。中部電力(株)との共同研究「不燃性溶媒の利用による放射性同位元素の除去に関する研究」(2014-2015年度)の成果です。また、この実験の実施におけるICP-MSの使用は、東北大学金属材料研究所・附属量子エネルギー国際研究センターにおける共同研究(課題番号:15F0407)で実施されました。

参考文献

- 1) 西原健司, 他, 福島第一原子力発電所の滞留水への放射性核種放出, *J. Atom. Energ. Soc. Jpn.*, **11**, 13-19 (2012)
- 2) 汚染水処理対策委員会事務局, 福島第一原発の廃炉・汚染水対策について, http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/osensuitaisaku/committee/takakusyuu/pdf/001_02_01.pdf (2016)
- 3) 経済産業省, スラリー安定化技術の選定要件整理及び適用性試験結果について, http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2016/pdf/0428_3_4c.pdf (2016)
- 4) 三村均, セシウムをどうする・福島原発事故除染のための基礎知識 (2012)
- 5) J. Bradshaw, *et al.*, Synthetic multidentate macrocyclic compounds. *Academic Press* (1978)
- 6) R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides., *Acta Cryst. Sec. A.*, **32**, 751-767 (1976)
- 7) P. R. Zalupski, *et al.*, Two-phase calorimetry. ii. studies on the thermodynamics of cesium and strontium extraction by mixtures of h+ccd- and peg-400 in fs-13. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, **28**, 161-183 (2010)
- 8) R. S. Herbst, *et al.*, Integrated amppan, truex, and

- srextesting. i. extended owsheet testing for separation of surrogate radionuclides from simulated acidic tank waste. *Separation Science and Technology.*, **37**, 1321-1351 (2002)
- 9) J. D. Law, *et al.*, Integrated amppan, truex, and srex testing. ii. owsheet testing for separation of radionuclides from actual acidic radioactive waste. *Separation Science and Technology.*, **37**, 1353-1373 (2002)
 - 10) C. R. Duchemin, *et al.*, Solvatochromic solvent polarity measurements of alcohol solvent modi_ers and correlation with cesium extraction strength. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, **19**, 1037-1058 (2001)
 - 11) L. H. Delmau, *et al.*, ggregation behaviour of solvent modi_ers for the extraction of cesium from caustic media. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, **23**, 145-2005 (2005)
 - 12) Valeriy N. Romanovskiy, *et al.*, The universal solvent extraction (unex) process. i. development of the unex process solvent for the eparation of cesium, strontium, and the actinides from acidic radioactive waste. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, **19**, 1-21 (2001)
 - 13) Jack D. Law, *et al.*, Zaitsev2. The universal solvent extraction (unex) process. ii. owsheet development and demonstration of the unex process for the separation of cesium, strontium, and actinides from actual acidic radioactive waste. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, **19**, 23-36 (2001)
 - 14) R. Scott Herbst, *et al.*, Universal solvent extraction (unex) owsheet testing for the removal of esium, strontium, and actinide elements from radioactive, acidic dissolved calcine waste. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, **20**, 429-445 (2002)
 - 15) R. Scott Herbst, *et al.*, Development of the universal extraction (unex) process for the simultaneous recovery of cs, sr, and actinides from acidic radioactive wastes. *Separation Science and Technology.*, **38**, 2685-2708 (2003)
 - 16) T. A. Luther, *et al.*, Some aspects of fundamental chemistry of the universal extraction (unex) process for the simultaneous separation of major radionuclides (cesium, strontium, actinides, and lanthanides) from radioactive wastes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **267**, 603-613 (2006)
 - 17) R. S. Herbst, *et al.*, Development and testing of a cobalt dicarbollide based solvent extraction process for the separation of cesium and strontium from acidic tank waste. *Separation Science and Technology.*, **37**, 1807-1831 (2002)
 - 18) J. D. Law, Development of a cobalt dicarbollide/polyethylene glycol solvent extraction process for separation of cesium and strontium to support advanced aqueous reprocessing. *Nuclear Technology.*, **284** (2004)
 - 19) C. L. Riddle, *et al.*, Fission product extraction (fpex) :Development of a novel solvent for the simultaneous separation of strontium and cesium from acidic solutions. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, **23**, 449-461 (2005)
 - 20) Ralph A. Leonard, *et al.*, Experimental veri_cation of caustic-side solvent extraction for removal of cesium from tank waste. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, **21**, 505-526 (2003)
 - 21) W. Jack McDowell, *et al.*, Selective extraction of cesium from acidic nitrate solutions with didodecyl-naphthalenesulfonic acid synergized with bis (tert-butylbenzo) -21-crown-7. *Anal. Chem.*, **64**, 3013-3017 (1992)
 - 22) Wang Jianchen and Song Chongli, Hot test of partitioning strontium from high level liquid waste (hllw) by dicyclohexano-18crown-6 (dch18c6) . *Radiochim. Acta.*, **89**, 151-154 (2001)
 - 23) T. Yamamura, *et al.*, Use of the noninammable hydrouorocarbon (hfc-43-10mee) and tri-n-butyl phosphate (tbp) for nuclear fuel reprocessing: Phase distribution of uranyl nitrate and irradiation effect of co-60 γ -ray. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **47**, 515-520 (2010)
 - 24) Chemours. Dupont vertrel specialty uids. https://www.chemours.com/Vertrel/en_US/ (2013)

(東北大学金属材料研究所)