

2018年12月26日 東京工業大学廃止措置技術・人材育成フォーラム 大岡山西8号館10階大会議室  
文部科学省英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業「廃止措置工学人材育成と基盤研究の深化」

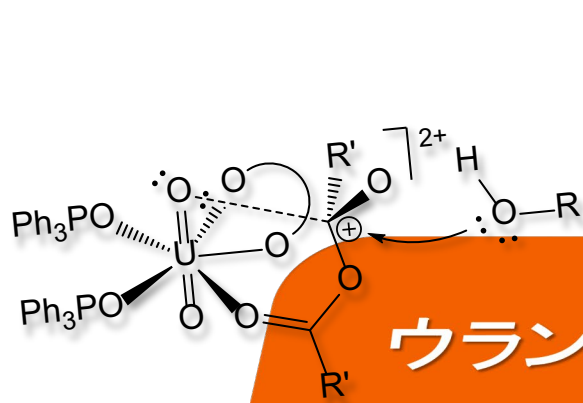
# セルロース分解性イオン液体を用いた 汚染伐採木等の除染技術開発

---

東京工業大学

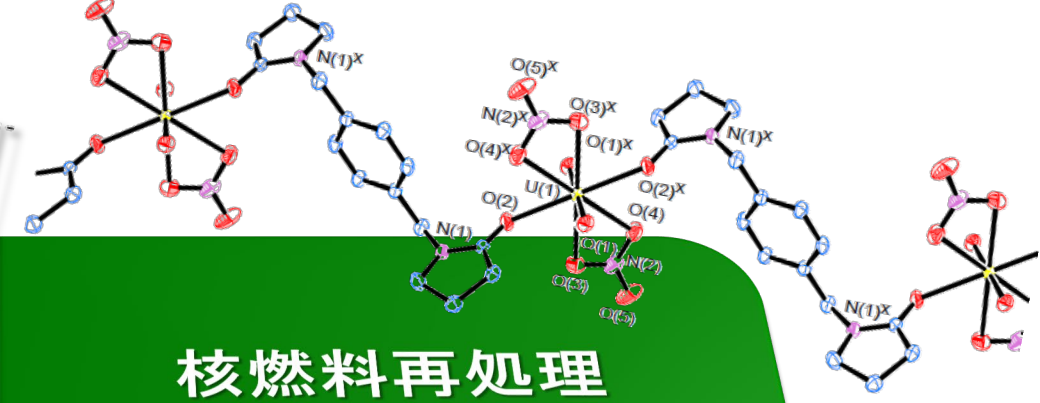
科学技術創成研究院 先導原子力研究所

鷹尾康一郎



## ウラン資源活用

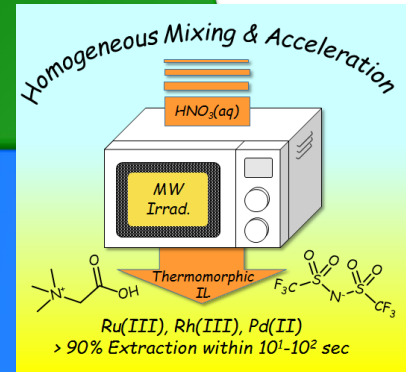
錯体触媒, 光触媒  
二次電池



## 核燃料再処理

核燃料物質選択的沈殿法  
NUMAP再処理, 配位高分子

# 錯体化学・溶液化学に基づく 核燃料サイクル先進基盤研究



## 放射性廃棄物処理・処分

4価金属イオンクラスター錯体化学  
ガラス固化体湿式処理 (ImPACT)



## 溶媒抽出・分離化学

マイクロ波駆動迅速溶媒抽出  
都市鉱山, イオン液体

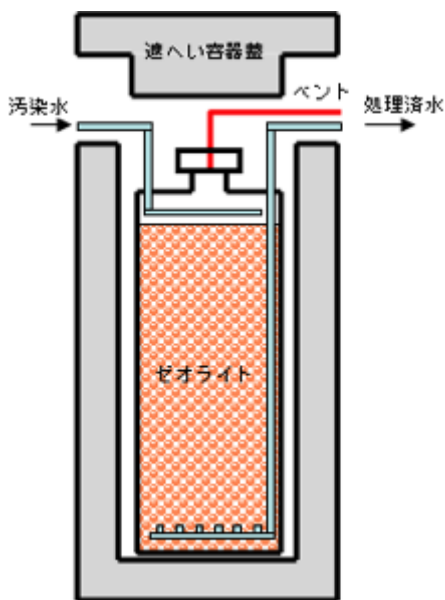


# 背景

## 福島原発事故からの復旧・廃炉のための除染技術開発

- 福島第一事故廃棄物
  - 汚染水処理二次廃棄物(吸着剤, スラッジ, HIC)
  - 瓦礫
  - 伐採木
  - 燃料デブリ解体廃棄物

KURION, SARRY, ALPS





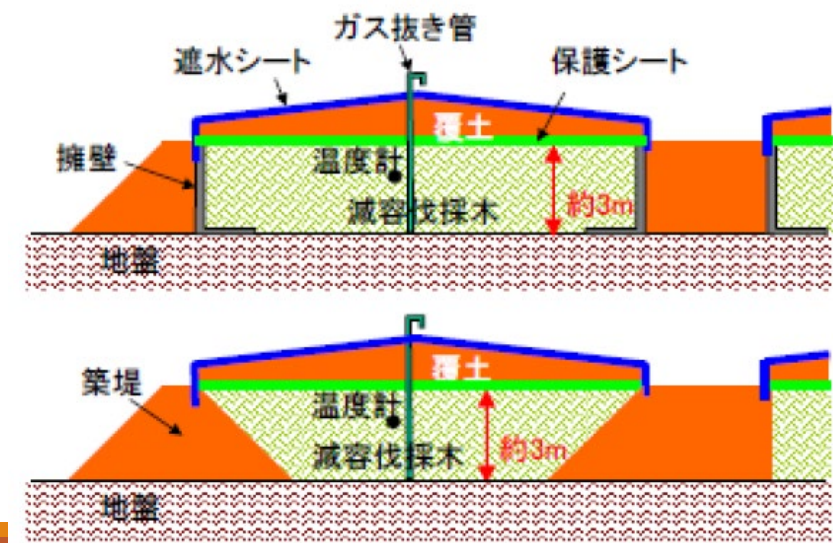
# 背景

## 福島原発事故からの復旧・廃炉のための除染技術開発

- 汚染伐採木
  - 汚染水貯留設備・廃棄物一時保管エリア設置
  - 大気放出RIの付着
  - 保管量: 78,000 m<sup>3</sup> (2013.12.31)
  - 総放射能量:  $9.8 \times 10^{11}$  Bq
  - 汚染部位: 枝葉部に集中(幹部はBGLレベル)
  - 焼却による減容が検討(2020~?)



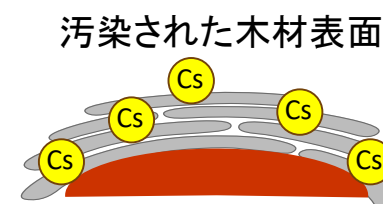
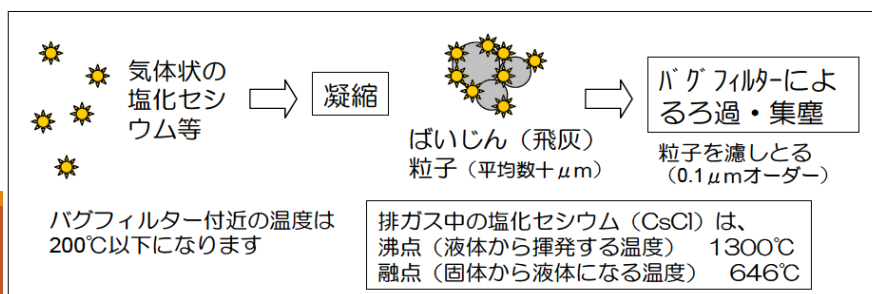
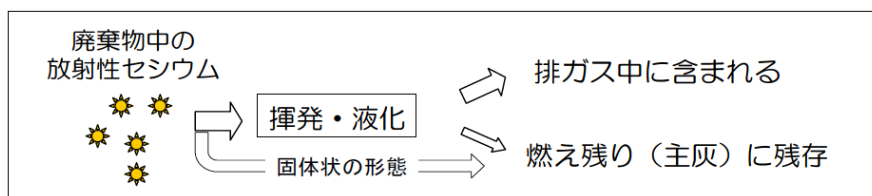
\*日本原子力学会「福島第一原子力発電所事故による発生する放射性廃棄物の処理・処分 平成25年度報告書」より



# 背景

## 汚染伐採木に対する除染技術開発の位置付け

- 焼却処理が基本(減容)
- 焼却灰における放射性セシウムの溶出挙動\*
  - 主灰: 溶出しにくい
  - 飛灰: 溶出しやすい
- 主灰と飛灰で放射能分布はおおよそ半々(?)\*
- 将来的に除染の必要が生じたら?(全部燃やした後では遅い)
- 除染技術開発: 廃棄物処理のオプションとして



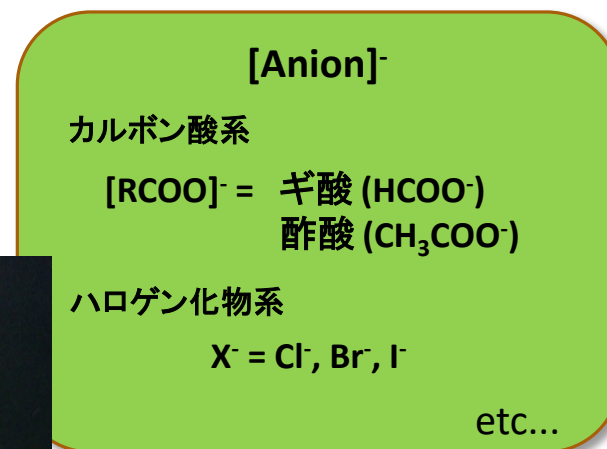
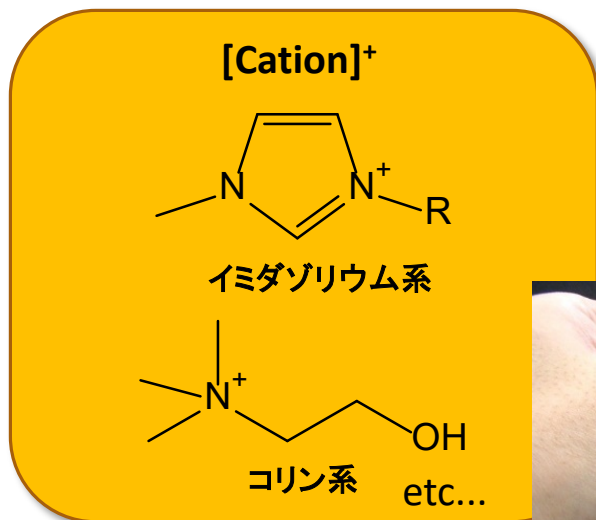
木材表皮間隙に入り込むため  
水洗による除染が困難(?)

\*国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター「放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処理処分(技術資料第四版)」平成26年4月14日

# セルロース分解性イオン液体を用いた 汚染伐採木等の除染技術開発

## イオン液体

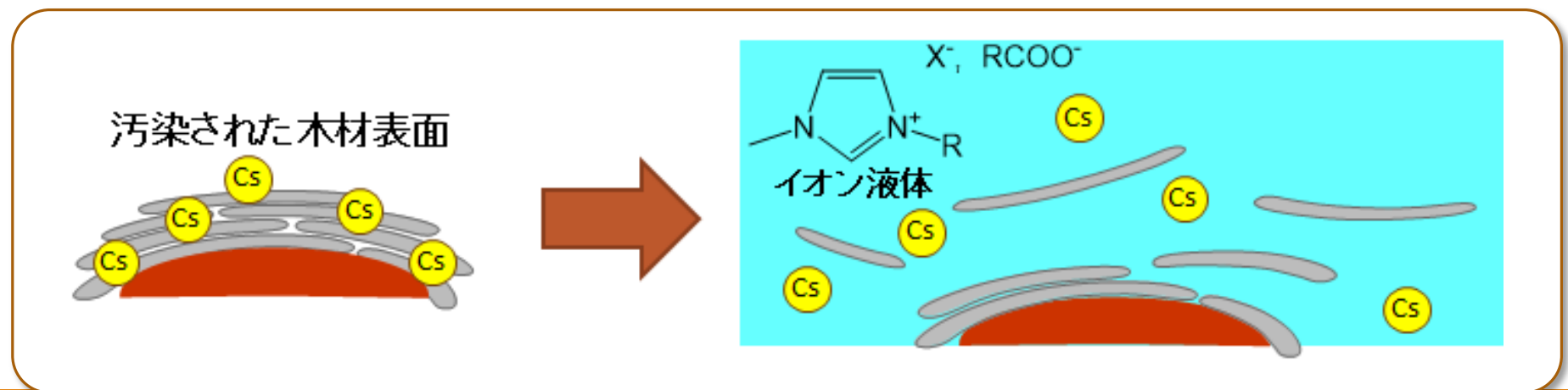
- イオン種のみから成り、常温付近において液体状態の塩(常温溶融塩)
- 環境調和型媒体として有機合成, 電気化学, 溶媒抽出, 宇宙工学の各分野で注目を集める
- 分子設計による機能付与 ⇒ **セルロース等木質成分の溶解・分解**



# セルロース分解性イオン液体を用いた汚染伐採木等の除染技術開発

## イオン液体の汚染伐採木除染法への適用

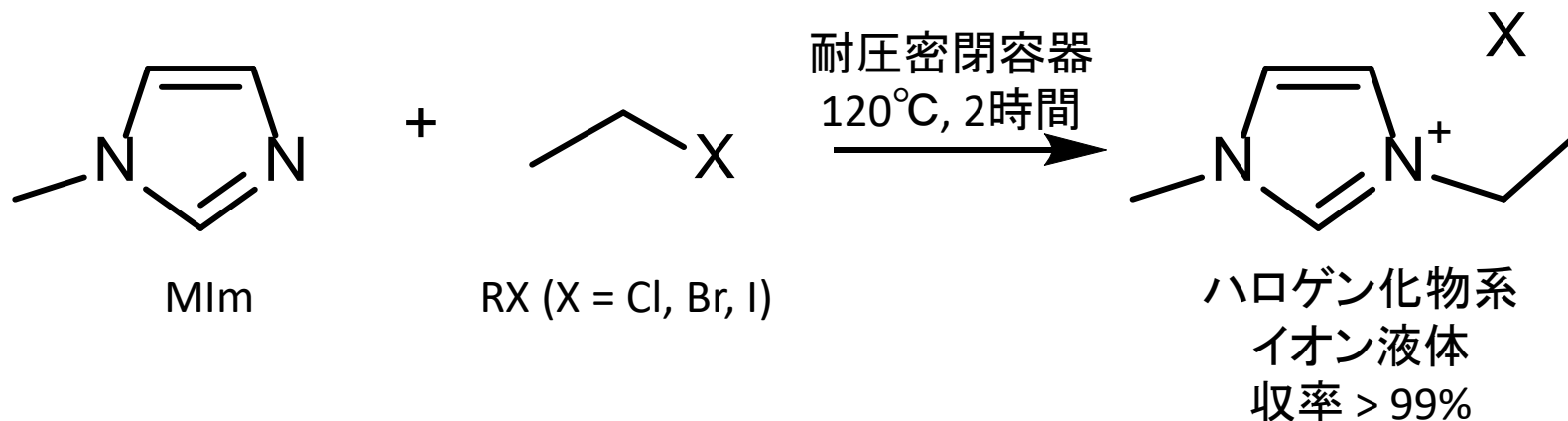
- 木材表層組織間隙部に入り込んだ放射性セシウム等の除染
- 木材表面が除染対象 ⇒ セルロース分解性イオン液体による溶解・除染
- 候補となるイオン液体(バイオマス分野における先行研究)\*
  - カルボン酸系: [Cation][CH<sub>3</sub>COO] 【東工大】 \*Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 1519-1537
  - ハロゲン化物系: [Cation][X] (X = Cl, Br, I) 【再委託: 東海大】



# イオン液体の合成

## ハロゲン化物系イオン液体

- 1-メチルイミダゾールとハロゲン化アルキルの求核置換反応
  - ハロゲン化アルキルは低沸点のものが多い(例: 臭化エチル 沸点38°C)
  - 反応を効率的に進めるには高温での反応が望ましい。
  - 耐圧密閉容器中での高温反応

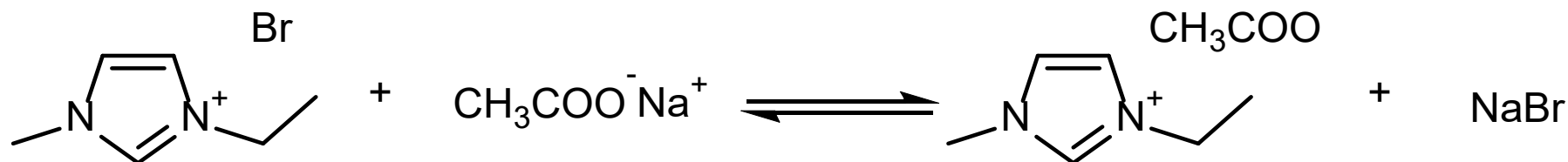




# イオン液体の合成

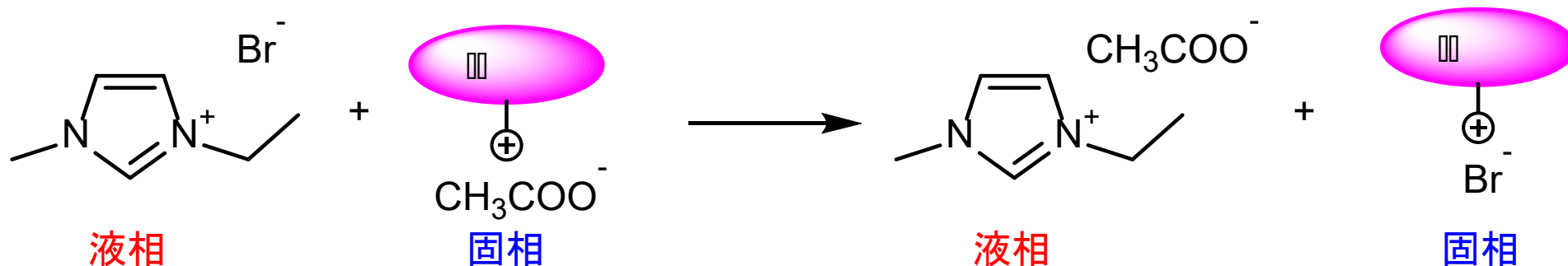
## カルボン酸系イオン液体

- ハロゲン化物系イオン液体の陰イオン交換反応
- 水溶性イオン液体のため、完全なイオン交換が困難



すべて水溶性のため可逆反応、イオン液体の単離不可

- 不溶性イオン交換体としての陰イオン交換樹脂＋クロマト技術

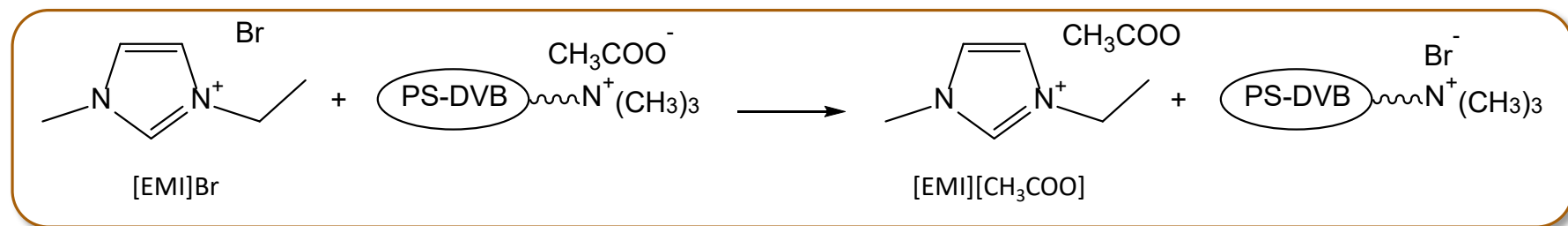


副生成物は固相に残留＋クロマト技術により、イオン液体の単離が可能

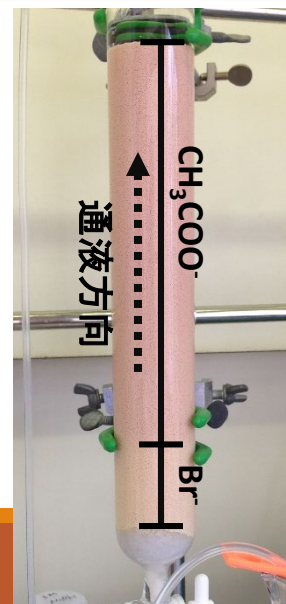
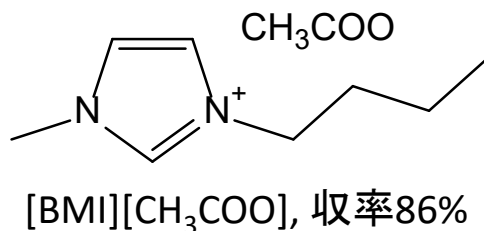
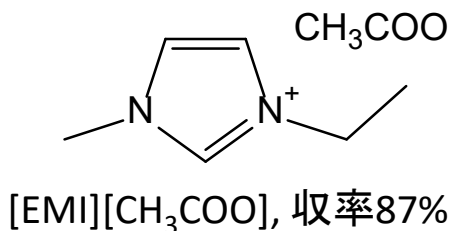
# カルボン酸系イオン液体の合成

## イオン交換樹脂を用いた陰イオン交換反応

- 強塩基性陰イオン交換樹脂: アンバーリスト A26
- 陰イオン交換基を有するポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合体(PS-DVB)



- 合成手順:
  - [Cation]Brをカラムへ導入し、蒸留水で展開
  - 集めたフラクションを減圧濃縮・乾燥



- ✓ イオン液体は通常高比重(1.2~1.4)のため下から上へ通液
- ✓ 樹脂の色でイオン交換をモニター可

陰イオン交換カラム外観  
カラム径: 50 mm  
カラム高: 250 mm

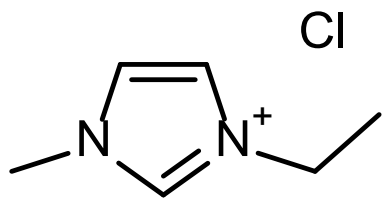
# イオン液体によるセルロース溶解試験

## 試験条件:

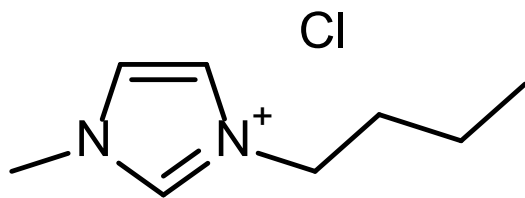
- 所定量のセルロースとハロゲン化物系イオン液体をバイアル中で混合し、80°Cのアルミブロックバス中で12時間加熱

## 結果:

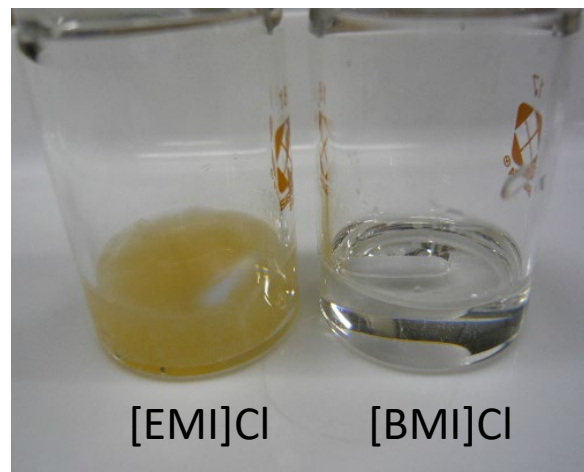
- [BMI]Cl中、100°Cにおいて、1-2 wt%程度のセルロースが3時間以内に溶解することを確認。



[EMI]Cl



[BMI]Cl



\*ハロゲン化物系イオン液体は常温付近では固体もしくは過冷却状態

# イオン液体によるセルロース溶解試験

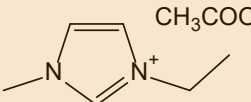
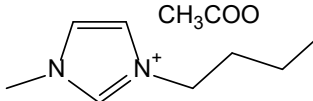
## 試験条件:

- 所定量のセルロースとカルボン酸系イオン液体をバイアル中で混合し、80°Cのアルミブロックバス中で12時間加熱



## 結果:

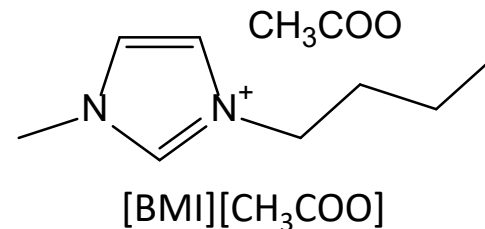
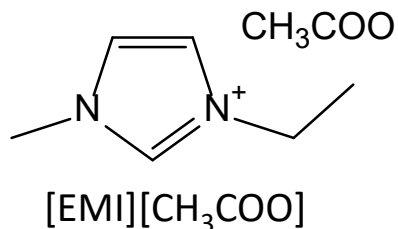
表. カルボン酸系イオン液体へのセルロース溶解度

	イオン液体導入量 /g	セルロース導入量 /g	セルロース重量%	溶解性
<chem>[EMI][CH3COO]</chem>  溶解度: 1.1 wt%	0.3710	0.0040	1.1	○
	0.4769	0.0158	3.3	×
	0.2335	0.0221	9.5	×
	0.2627	0.0387	14.7	×
<chem>[BMI][CH3COO]</chem>  溶解度: 4.8 wt%	0.3010	0.0028	0.9	○
	0.2324	0.0057	2.5	○
	0.3370	0.0160	4.8	○
	0.3371	0.0260	7.7	×

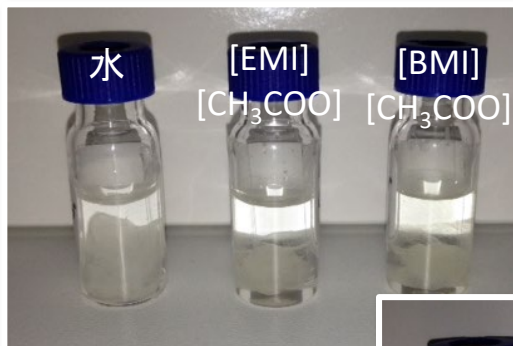
# セルロース分解性イオン液体による 木質系模擬汚染物除染試験

## カルボン酸系イオン液体

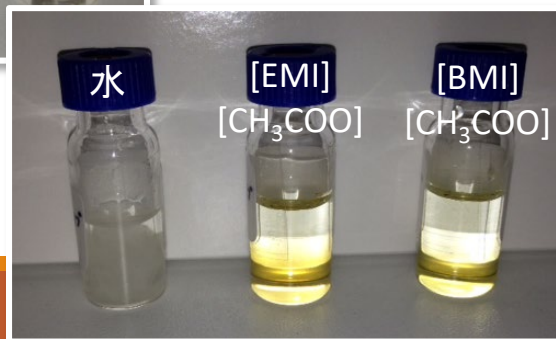
- Cs含浸木質系模擬汚染物
- ティッシュペーパー
- 微結晶セルロース粉末
- 木材チップ(サクラ, 粉碎)



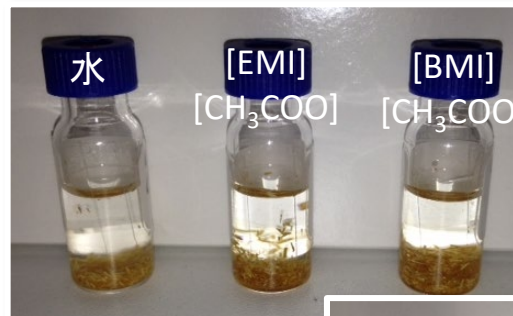
### □ Cs含浸ティッシュペーパー



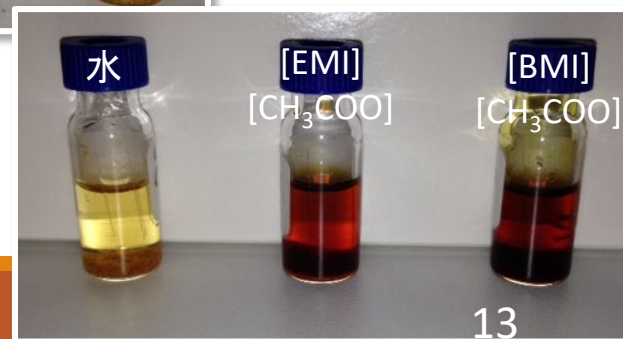
80°C, 12h



### □ Cs含浸木材チップ



80°C, 12h





# セルロース分解性イオン液体による 木質系模擬汚染物除染試験

## カルボン酸系イオン液体

- Cs含浸木質系模擬汚染物除染試験
- ティッシュペーパー, セルロース, 木材チップ

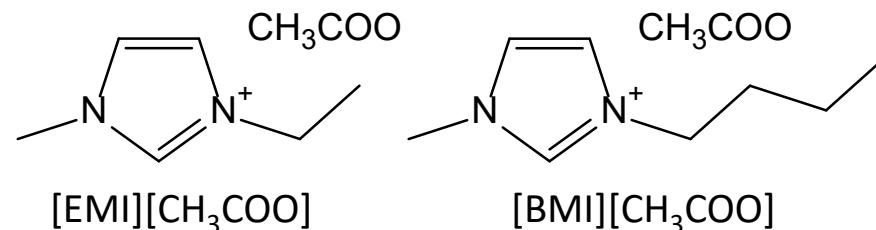


表. カルボン酸系イオン液体による木質系模擬汚染物からのCs除去率(%)

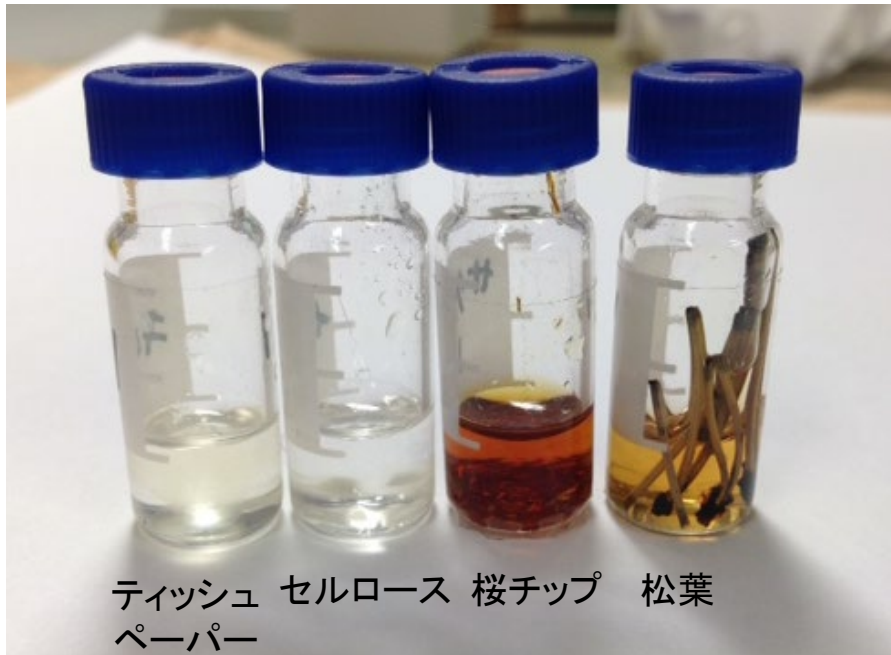
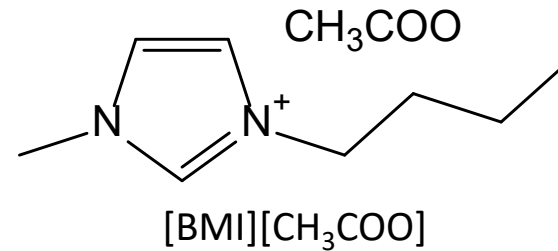
模擬汚染物	水 (0 wt%)	[EMI][CH <sub>3</sub> COO] (1.1 wt%)	[BMI][CH <sub>3</sub> COO] (4.8 wt%)	セルロース 溶解度
ティッシュペーパー	109	< (?)	87	104
セルロース	76	<	82	110
木材チップ(サクラ)	85	<	96	96

\*Cs標準原液(1000 ppm) 100 μLを0.015-0.024 gの木材由来成分に染み込ませ、乾燥後の試料を模擬汚染物として使用。各除染溶媒(水, [EMI][CH<sub>3</sub>COO], [BMI][CH<sub>3</sub>COO]) 1 mLを加え、80°Cにおいて12時間保持後、液相のCs濃度を蛍光分析により定量。

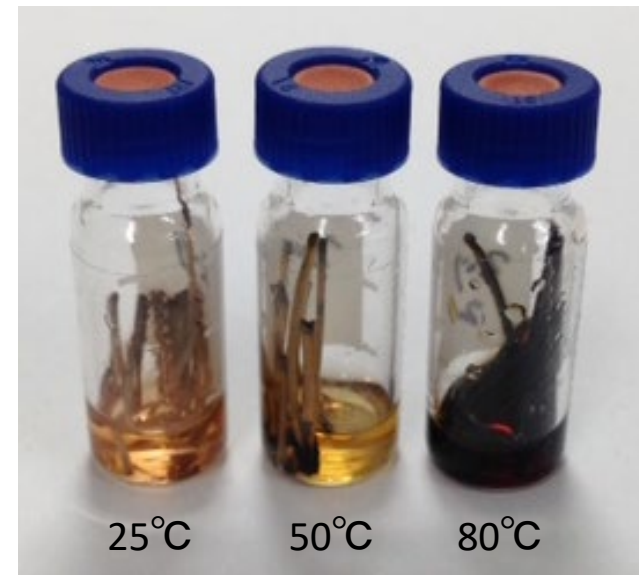
# セルロース分解性イオン液体による 松葉模擬汚染物溶解・除染試験

## カルボン酸系イオン液体

- Cs含浸松葉模擬汚染物



[BMI][CH<sub>3</sub>COO]を用いた各種模擬汚染物溶解・除染試験  
(50°C, 12時間処理)



[BMI][CH<sub>3</sub>COO]を用いた松葉模擬汚染物溶解・除染試験  
(各12時間処理)

# セルロース分解性イオン液体による 松葉模擬汚染物溶解・除染試験

## カルボン酸系イオン液体

- Cs含浸木質系模擬汚染物除染試験
- ティッシュペーパー, セルロース, 木材チップ

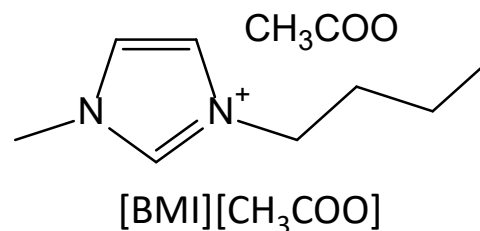
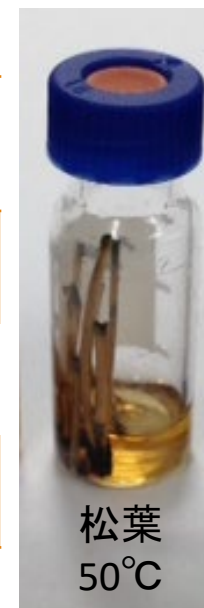


表. [BMI][CH<sub>3</sub>COO]による各種模擬汚染物からのCs除去率(%)の温度依存性

処理温度	ティッシュペーパー	セルロース	桜チップ	松葉
25°C	-	-	-	12
50°C	- (ゲル化)	51	40	24
80°C	104	110	96	65

\*Cs標準原液(1000 ppm) 100  $\mu$ Lを0.015-0.024 gの木材由来成分に染み込ませ、乾燥後の試料を模擬汚染物として使用。  
[BMI][CH<sub>3</sub>COO] 1 mLを加え、一定処理温度において12時間保持後、液相のCs濃度を蛍光分析により定量。



# セルロース分解性イオン液体による 木質系模擬汚染物除染試験

## ハロゲン化物系イオン液体

- Cs含浸木質系模擬汚染物除染試験
  - セルロース, 木材チップ(サクラ, 粉碎)

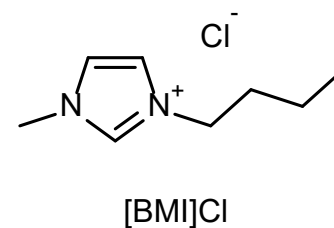
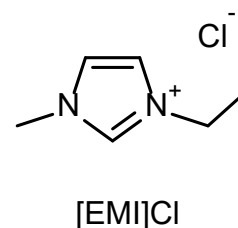
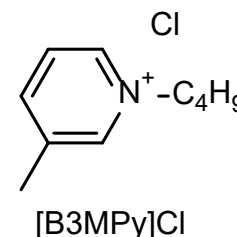
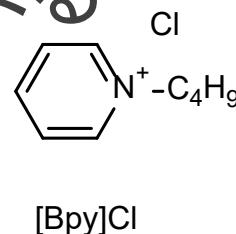


表. ハロゲン化物系イオン液体による木質系模擬汚染物からのCs除去率(%)

模擬汚染物	水		[EMI]Cl	[BMI]Cl	[BPy]Cl	[B3MPy]Cl
セルロース	84	<	94	95	-	-
木材チップ (125-250 μm)	87	<	96	102	-	-
木材チップ (250-500 μm)	83	<	83	87	87	90

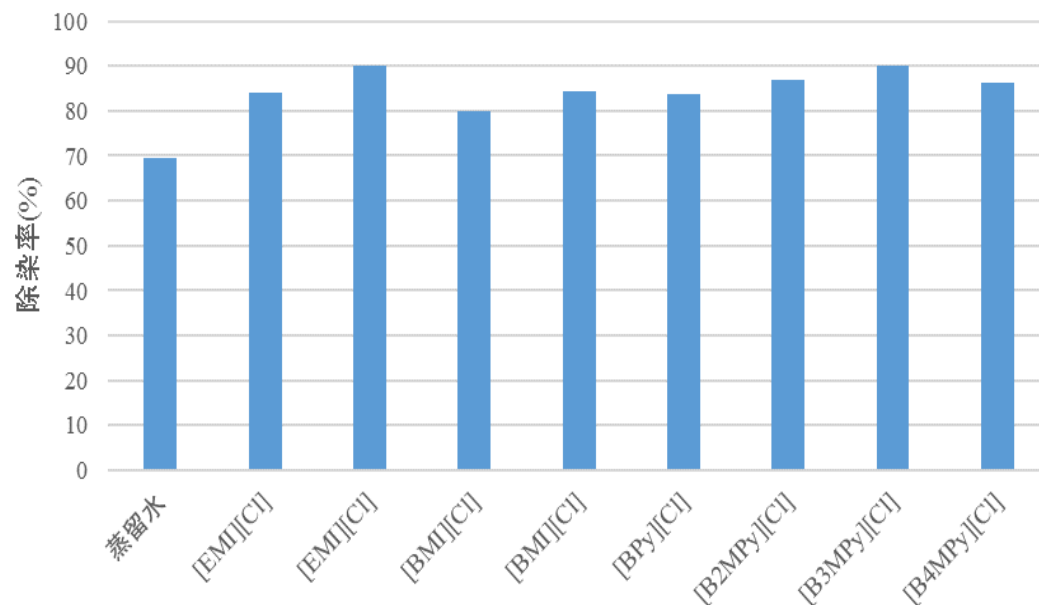
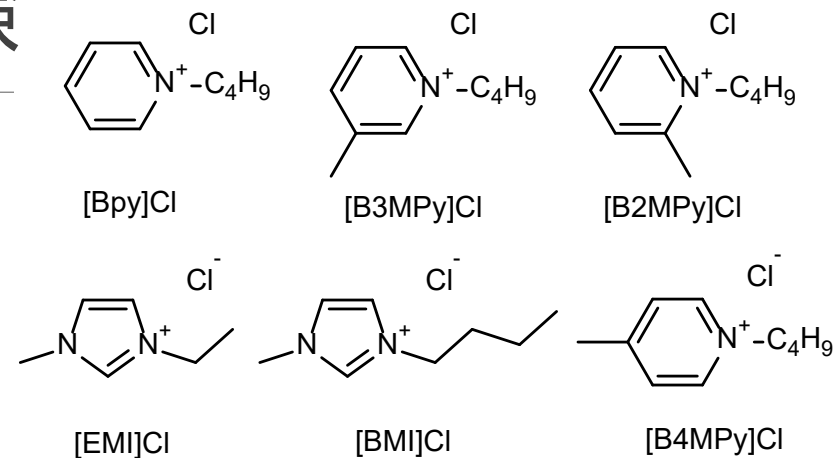
\*50 mM塩化セシウム溶液を木材由来成分に染み込ませ、乾燥後の試料を模擬汚染物として使用。固液比3:100となるように各除染溶媒を加え、100°Cにおいて固体成分を溶解後、溶液部分のCs濃度を原子吸光により定量。

# セルロース分解性イオン液体による 木質系模擬汚染物除染試験

## ハロゲン化物系イオン液体

- Cs含浸木質系模擬汚染物除染試験
- 松粉末模擬汚染物

イオン液体	加熱温度(°C)	除染率(%)
[BPy][Cl]	135	84
[B3MPy][Cl]	135	90
[B2MPy][Cl]	165	87
[B4MPy][Cl]	165	86
[EMI][Cl]	100	84
[EMI][Cl]	135	90
[BMI][Cl]	100	80
[BMI][Cl]	135	84
蒸留水	常温	70





# セルロース分解性イオン液体を用いた 汚染伐採木等の除染技術開発

## イオン液体の汚染伐採木除染法への適用

- 木材表層組織間隙部に入り込んだ放射性セシウム等の除染
  - 木材表面が除染対象 ⇒ セルロース分解性イオン液体による溶解・除染
- これまでの成果
  - イオン交換樹脂を用いたイオン液体合成法を確立
  - セルロースに対する溶解性を確認
  - 松を含む木質系模擬汚染物に対して水洗よりも高い除染性能を実証
- 課題・今後の発展性：溶出Csの回収/イオン液体リサイクル, バイオマス利用

汚染された木材表面

