

電気化学的吸着脱離によるコンパクトで再利用可能なセシウム分離回収システム

研究代表者 田中 寿 独立行政法人産業技術総合研究所ナノシステム研究部門
参画機関 独立行政法人産業技術総合研究所、国立大学法人山形大学、
独立行政法人日本原子力研究開発機構
研究開発期間 平成23年度～25年度

1. 研究開発の背景とねらい

使用済み核燃料などの放射性廃棄物中の放射性 Cs は、放射性核種としての半減期が ^{137}Cs : 30.2 年、 ^{135}Cs : 230 万年、 ^{134}Cs : 2.07 年と長く人体に有害な放射線を出し続けること、また放射性 Cs は放射性 Sr と並んで発熱性の核種であり、その冷却を待つため放射性廃棄物処理、処分に至るまでに長期間の貯蔵・保管の時間と貯蔵場所や安全面でのコストが必要となること、その量の多い点も問題とされ、回収方法が検討されてきた。また近年では福島第一原発事故により環境中に漏れ出した放射性 Cs の除染、特に原子炉まわりの汚染水処理が喫緊の課題とされている。

我々はこの放射性 Cs の回収を目指して、Cs 吸着材料として長年研究され、酸性溶液中での安定性が高いヘキサシアノ金属錯体塩(MHCF)の利用を検討し、従来の不溶性 MHCF をナノ粒子化かつ水分散性にした水分散 MHCF ナノ粒子の研究を進めてきた。しかし、使用済み核燃料の溶解液は強酸性水溶液であることや共存金属イオンによる吸着阻害、中和・脱硝前処理のための二次廃棄物発生の問題があり、また吸着後の吸着材の処理（焼成処理など）によっては、却って最終廃棄物を増すことにもなりかねない。また、吸着体の再利用のためにはここで可逆な吸着脱離を行うことが望ましいが、効率的に行うには課題が多く、薬品による酸化・還元、金属イオン濃度の調整、pH の調整などの処理は、やはり二次廃液の増加や作業工程の効率化の観点から望ましくない。

そこで我々は MHCF を新たにナノ粒子インク化したものを用いた吸着を検討し、更にこのナノ粒子 MHCF インクを金属電極上に固定した薄膜電極を作製し、効率的かつ可逆的な吸着脱離反応として電気化学的酸化還元を利用した Cs 分離回収システムの構築を提案している(図1)。この反応はある条件下では可逆的であることが予備実験から確認されており、電気的に制御ができることか

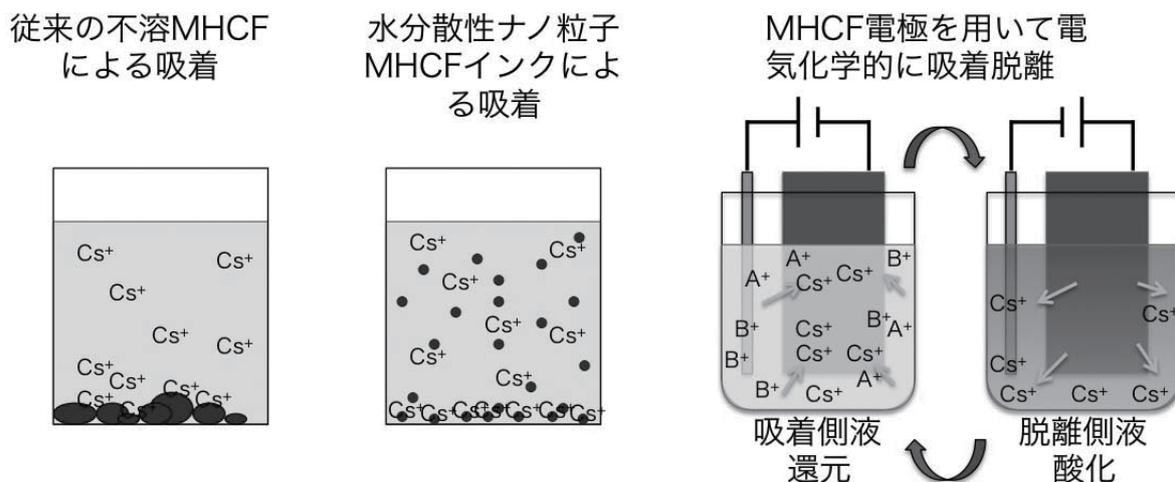


図1. ナノ粒子 MHCF インクを用いた Cs 吸着、およびナノ粒子 MHCF 薄膜を電極とし、その電気化学的酸化還元による Cs イオンの選択的吸着脱離のイメージ

ら、コンパクトで繰り返し利用可能な選択的・可逆的 Cs 分離回収システムの実現が期待される。図 1 に示したようにナノ粒子 MHCf 薄膜を金属基板上に製膜したものを吸着電極とし、様々な金属イオンの混在する吸着溶液側で電気的還元をおこなって Cs イオンのみを吸着した後、今度は電極を脱離液側に差し替えて電気的酸化をおこない電極に吸着していた Cs イオンを脱離することで、Cs イオンのみを選択的に吸着液から脱離液に移動させることができる。

このような特性を生かして MHCf 電極による放射性 Cs 回収を進めるには、大量の汚染水・廃液を効率的に処理するためのシステムが必要となる。つまり、電気化学的吸着をおこなうには電極表面に効率的に液を流す送液の仕組みが必要であり、吸着脱離を繰り返すには吸着液・脱離液を切替える仕組みが必要となる。我々は吸着電極の大面积化の検討をおこない、これをカラム内に設置して送液しながら電気化学吸着脱離反応をおこなう電気化学吸着脱離カラムシステムを検討した。

2. 研究開発成果

MHCf (Metal HexaCyanoFerrate) については $M_x[Fe(CN)_6]^{n-}$ の組成式で表される金属錯体の配位高分子であり、金属の種類、組成により多くの類似体が知られている。電気化学応答性、pH 安定性、さらに前年度に MHCf (M = Fe, Cu, Ni) についてガンマ線照射による耐放射線試験をおこない検討した結果、我々が用いたのは $Cu_{1.5}[Fe(CN)_6]$ の組成で表される CuHCF であり、電気化学的には下記のような反応により Cs の吸着脱離が起こっていると考えられる。



2. 1. CuHCF の電気化学的 Cs 吸着脱離特性の検討

前年度に引き続き Cs 吸着脱離時の共存イオンについて検討した。今年度は特にその共存の状態に注目した。つまり対象が「使用済み核燃料処分」の場合については、Cs、Rb、Sr、Ba、Zr、Rh、Cd、Se、Eu の 9 種元素が同時に 10ppm ずつ共存する 1M 相当硝酸溶液からの Cs 分離回収について検討をおこなった。さらに対象が「福島第一原発事故処理」の場合としては、河川水、海水の両方のケースを想定して、アルカリ金属として Na、K、Ca、Mg の金属イオンと Cl、SO₄、CO₃ の陰イオンを同時に適量含有する模擬河川水、模擬海水を調製し、これに Cs を 1ppm 添加した溶液について吸着脱離をおこなった。調製後の模擬河川水、模擬海水の pH はそれぞれ pH7.5、pH5.5 であった。Cs 吸着脱離性能の評価は、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)を用いた Cs 濃度の変動から評価した。用いた電極はガラス上に金蒸着した金基板に CuHCF の薄膜を塗布した 20×25mm² の電極である。

まず、9種元素共存溶液におけるCs吸着脱離操作後のCs濃度の変動について、5 サイクルの電気化学的吸着脱離により吸着液側のCs濃度は10 ppm(10,000 ppb)から約7 ppm(7,000 ppb)に減少した。一方脱離液側は 0 ppm から約3 ppm(3,000 ppb)に増加しており、9種混合液中においてもCsの吸着脱離は可逆的におこなわれ、収支も合っていることが分かった。次に共存イオンについて同様の金属イオン濃度変化をICP-MSにより測定した。まずCsと同じアルカリ金属のRbについて濃度変化を調べたところ、5サイクルの吸着脱離により吸着液側のRb濃度は10 ppm (10,000 ppb)からわずかに減少し約9,500 ppb強まで減少していた。一方脱離液側は0 ppmから約360 ppb強に増加していることが確認された。吸着液側のRb減少量と脱離液側のRb増加量がある程度一致してい

ることから、電気化学Cs吸着脱離操作により、9種混合液中においてわずかなRbの吸着脱離は可逆的におこなわれていると考えられる。さらにRb, Se以外の金属濃度についても同様に測定したところ、分析装置の誤差の範囲内で各種金属イオン濃度の変動は見られなかった。つまり、これらのイオンの共存は電気化学的Cs吸着脱離に影響を与えず、かつそれ自身も吸着脱離されていない。一方Seの濃度については⁸⁰Seによる分析をおこなったが、ICP-MSの測定モードを変えても精度が上がらず、今のところ測定できていない。今後⁷⁸Se等の測定を検討する。一方、模擬海水、模擬河川水からのCs吸着実験については、前者でいくらか吸着効率の低下が見られたが、Csの選択的吸着脱離に関しては良好な結果が得られた。

2. 2. 電気化学的 Cs 回収カラムシステムの検討

さて一方で MHCf 薄膜による電気化学的吸着脱離回収システムの開発に関しては、回収システムの方式が問題となる。液中の Cs イオンの吸着をおこなうには、まず吸着材の表面まで液中の Cs イオンが近づく必要があり、さらに電気化学的に吸着脱離を制御するために吸着材は導電性の基材上に固定担持されている必要がある。そこで24年度は前年度に検討した電気化学カラム方式の電極配置を検討し、さらに液流の効率化を図った電気化学カラムシステムを開発した。そのカラムの形状と分離回収法の模式図を図2に示す。

本方式を実現するためには大面積の吸着電極を作製する必要がある。H24年度はSUS箔の基板にバーコーターによる大面積電極塗布(150×600 mm²)をおこない、その後不溶化処理を施した。この大面積電極を元に、吸着電極(作用極)と対極を絶縁シートで挟み、円筒状に整形した吸着ユニットを作製した。この吸着電極ユニットを円筒カラムの中に設置し、電極を引き出して封止した。送液のコントロールはカラムクロマトグラム用の送液ポンプを使用し、電気化学的制御は上記のカラムに参照電極を加えた3電極系で制御した。

まず、本方式によるCs吸着の効率を評価するために、比較的低濃度のCs液を低流速で送液した際のCs吸着挙動を見た。吸着液のCs濃度は6 ppm (6000 ppb) 程度の1M HNO₃相当の酸性溶液であり、カラムに吸着電位を印加しながら1 ml/minで送液をおこなった。図3にその破過の様子を示す。通水量が90 ml程度まではほぼ99%以上のCsを吸着しており、それ以上の通水量ではCs濃度が一気に上昇する様子、つまり破過が見られた。破過までのCs吸着量は電極面積から推測される吸着量の半分程度となり、これは電極全部がCsを吸着する前にCsのリークが始まったと考えられる。

更に吸着脱離のバランスと再現性を検討するため電気化学的吸着と脱離時のCs量の変動を観測した。吸着液はCsを100 ppm含み、また脱離液はNaを1 ppm含む1M HNO₃相当の酸性溶液で

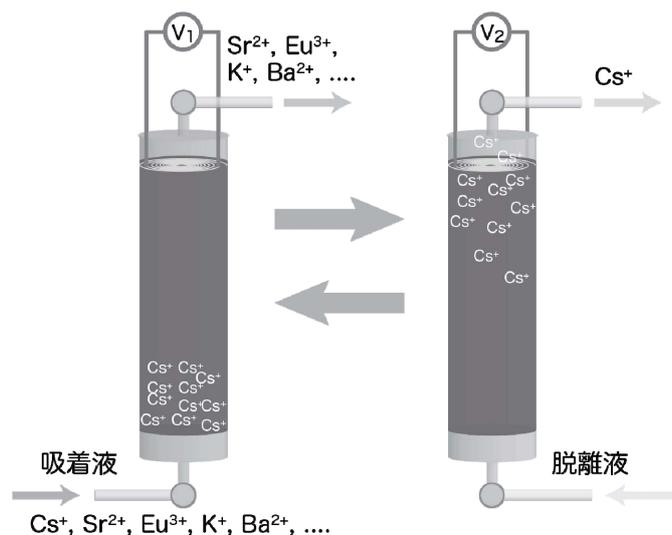


図2. 電気化学吸着脱離カラムシステムによる吸着と脱離の模式図

ある。5 ml/min で2分間ずつ吸着液、脱離液を切替えながら、かつカラムに吸着、脱離電位を印加しながら送液をおこない、吸着、脱離を繰り返した。図4にその結果を示す。Cs 変動量の+が吸着、-が脱離に相当する。吸着時には1サイクルごとに100 ppmの液を5 [ml/min]×2 [min] = 10 [ml] ずつ流しているの、流れたCs量は1サイクルあたり1000 µg程度となるが、そのうち700-800 µg程度を吸着していることが分かる。一方脱離側も毎回600-900 µg程度を脱離している。1サイクルあたりの平均吸着量は724 µg、平均脱離量は709 µgとなり、吸着と脱離量は良く釣り合う、つまり、吸着した分をそのままほぼ脱離出来ているといえる。

3. 今後の展望

24年度においては、Cs吸着材としてのナノ粒子CuHCF薄膜電極についてより実際の条件に近い環境での性能評価をおこない、同時にCs大量の廃液を連続的に処理する回収システムの方式として、電気化学カラム方式の装置開発をおこなった。前者については、使用済み核燃料廃液を前提とした場合、福島原発事故処理を前提とした場合について、Csの選択的吸着脱離が可能であることを確認した。後者については、新たな構造の電気化学吸着カラムを開発し、その吸着効率等を検討することに成功した。今後は、更に大面積電極作製の効率化のためスプレーコートを検討し、繰り返し耐久性向上のための、電位印加パターンの検討や制限を検討する。また使用済み核燃料の模擬廃液を用いた電気化学カラム実験をおこない、より実際の条件に近い環境でのCs吸着脱離実験の検討をおこなう。さらに、本システムの実用化（使用済み核燃料処分、福島原発事故処理）に向けた課題、問題点を検討し、ロードマップを作成する。

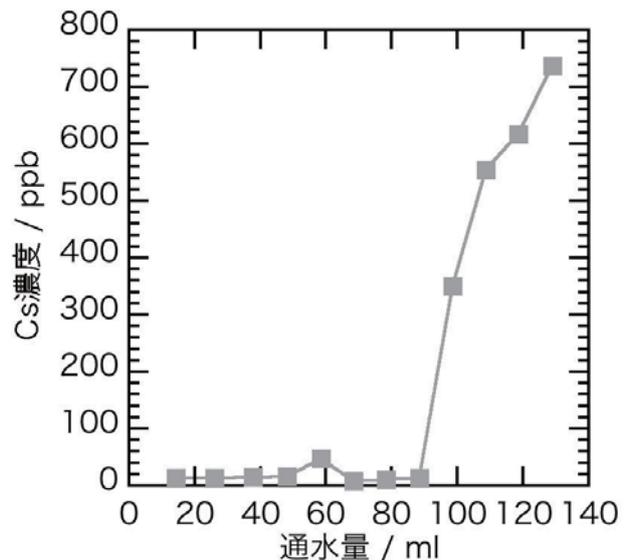


図3. 電気化学カラムによるCs吸着の破過曲線

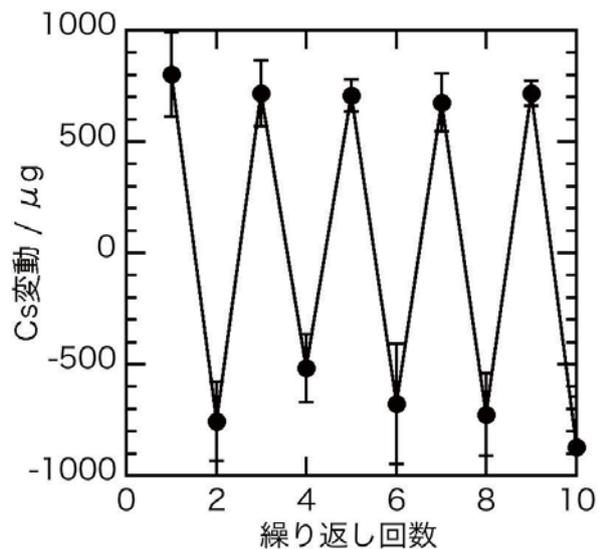


図4. 電気化学カラムによるCs吸着脱離のバランスと再現性