

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

受託者 独立行政法人産業技術総合研究所
 研究代表者 田中 寿 ナノシステム研究部門
 再委託先 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 年と長期にわたって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 と並んで発熱性核種であり、その冷却を待た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。また事故から 4 年近くが経つ福島第一原発事故においても Cs の除去は問題となっており、特に原子炉まわりの汚染水に含まれる Cs をはじめとする放射性物質の除去は喫緊の課題とされている。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多種の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、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。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 Cs 吸着材料として長年研究され実績もあるヘキサシアノ金属錯体塩 (MHCF) の利用を検討し、MHCF を新たにナノ粒子インク化した nanoMHCF 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 (図 1) を利用した Cs 分離回収システムの構築を提案してきた。この技術の特長は、Cs 吸着脱離の制御を電気的に行うことで吸着材を繰り返し利用可能であり、大がかりな装置を必要としないこと、また液のフローも電気的に制御することで、コンパクトかつ操作手段、スペースが限られた閉鎖空間でも利用可能となることが考えられる。さらに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。

よって本課題開始時に我々が目標としたのは、MHCF 吸着電極を用いた電気化学 Cs 吸着脱離の技術が実用を想定した使用に耐えるか否かを判断するための小スケールのシステムを作り、各種性能評価をおこなう基礎を作ることにある。つまり、1) MHCF 吸着材の開発・評価、と 2) 廃液の大量処理のためのシステム（電気化学カラムシステム）の開発、の 2 つを本課題の 2 本の柱として並立して研究を進めた。

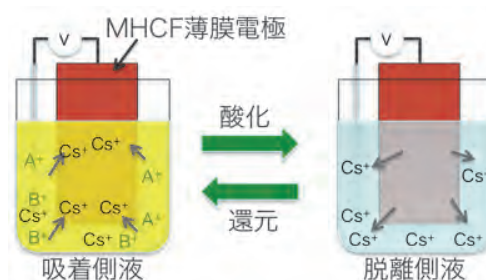


図 1. nanoMHCF 電極による電気化学的酸化還元による Cs イオンの選択的吸着脱離のイメージ。様々なイオンの共存する吸着液側から Cs を選択的に吸着し、その電極を脱離液側に移動して脱離電位を印加することで Cs イオンを脱離させる。

2. 研究開発成果

ヘキサシアノ鉄酸金属錯体 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。本課題において電気化学応答性・安定性、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放射線耐性試験をおこない検討した結果、我々が採用したのは $Cu_{1.5}[Fe(CN)_6]$ の組成で表される CuHCF のナノ粒子に水分散性の表面処理を施した nanoCuHCF である。コア部分の CuHCF については下記の電気化学的 Cs 吸着脱離が起こっていると考えられる。



2. 1. 各種条件下における CuHCF 電極の電気化学的 Cs 吸着脱離特性の評価

本項においては、CuHCF 吸着電極による Cs 吸着特性の pH 依存性 (耐酸性試験)、共存イオンの影響、繰り返し耐久性、放射線耐性、などを評価した。pH を変化させた液中で電気化学的 Cs 吸着量を測定したところ、1M 硝酸酸性から pH12 までの範囲で吸着量に大きな変化は見られなかった。また 1M 硝酸酸性液に Cs と各種共存イオンを添加し、吸着脱離試験をおこなったところ、図2に示したように多くのイオンにおいてはCsの選択的吸着脱離が可能であることが確認された。一部の金属イオンに関しては同時に吸着することが確認されたが、電位を制限することでこれを回避し、Cs を選択的に吸着可能であることが分かった。繰り返し耐久性試験については、CuHCF 薄膜の劣化と金属電極基板の酸・電気腐食の両方を検討し、金属電極基板の改良、及び印加電位の制限による改善を試みた。

これにより使用済み核燃料模擬液を 1M 硝酸で 10 倍希釈した液を用いての耐久性試験において、1000 サイクル動作後も電気的応答、および濃度変化から見た Cs イオン吸着挙動に劣化は全く見られないことを確認した。また放射線耐性においても、270 kGy のガンマ線照射により CuHCF 薄膜では 20-30%ほどの電気応答性の減少が見られたが、Cs イオン吸着挙動には大きな減少は見られなかった。

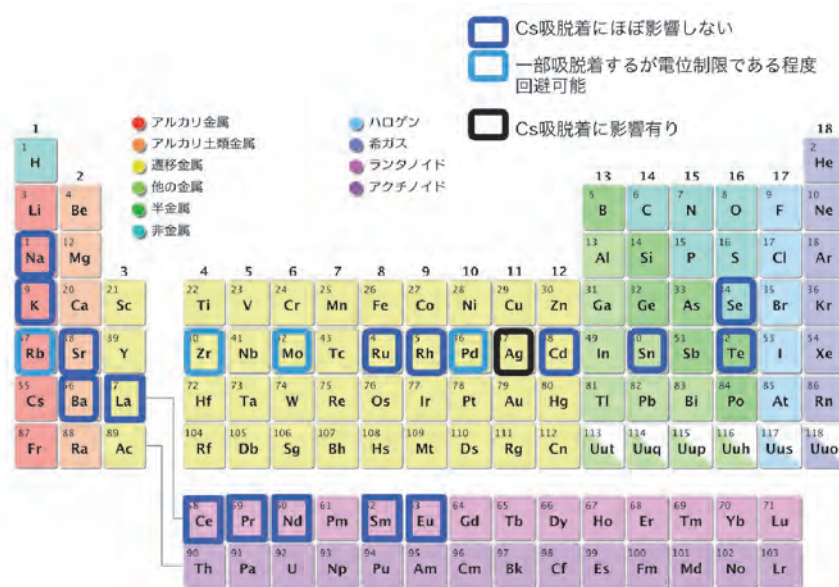


図 2. 各種共存イオンの電気化学的 Cs 吸着脱離への影響

2. 2. 廃液大量処理システム (電気化学的カラムシステム) の開発

本項においてはバッチ処理の電気化学的吸着脱離から脱却しフロー処理による連続回収を目

指して新たな回収システムの検討・開発をおこなった。液中の Cs イオンの吸着をおこなうには、まず吸着材のごく表面まで液中の 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。そこで電極配置、液の流れを効率化した吸着ユニットを検討し、電気化学カラムシステムを開発した(図3)。本システム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。最終的には SUS 箔の基板上にスプレーコートによる大面積電極塗布 (300×1000 mm²) をおこない、その後不溶化処理を施した。

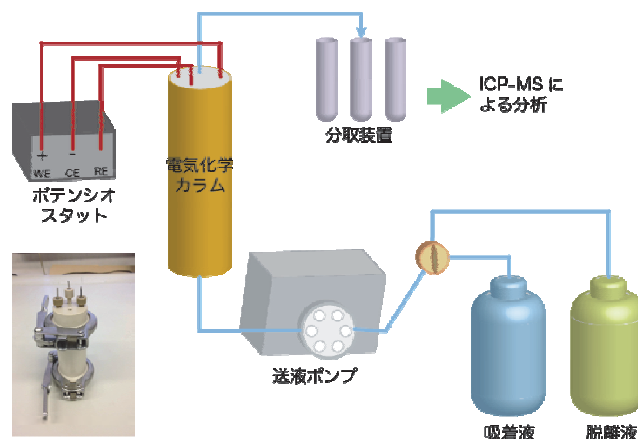


図3. 電気化学吸着脱離カラムシステムによる吸着と脱離の模式図 (写真は電気化学カラム)

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。この吸着ユニットを円筒カラムの中に設置し、電極端子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。以下はすべて1M硝酸酸性液中での実験である。

このシステムにより、従来の数 cm 角の電極を用いたバッチ試験では確認できなかった様々な評価が可能となった。例えば電気化学カラムによる破過実験をおこない、5-10 ppm 程度の Cs 液を 1.0 ml/min で通水することで、100 ml 程度で破過する様子を確認した。また、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、脱離を繰り返した結果を図4に示す。Cs 変動量の+が吸着、-が脱離に相当する。吸着液中の Cs 量は1サイクルあたり 1000 μg 程度となるが、その平均吸着量は 724 μg、平均脱離量は 709 μg となり、吸着と脱離量は良くバランスしている。つまり、吸着した分をそのままほぼ脱離出来ていることがわかった。さらに本システムにおいては実際のカラム通水による動作実験で、使用済み核燃料模擬廃液を用いた繰り返し耐久性実験をおこない、100 サイクルの Cs 吸着脱離動作をおこない、吸着性能の劣化等が見られないことを確認した。

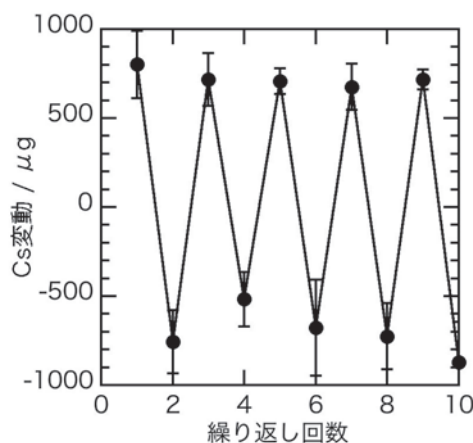


図4. 電気化学カラムによる Cs 吸着脱離のバランスと再現性

2. 3. 福島第一原発事故への対応

本項においては、本技術が福島第一原発事故への何らかの対応、寄与が可能であるかの検討を

おこなった。本技術のポイントである Cs 吸着脱離の電気化学的制御はイオン濃度が希薄になれば電流効率が減少することがわかっており、希薄な Cs イオンを回収するには不向きである。しかし CuHCF は電気を使わない自然吸着でも Cs を高い選択性で吸着することから、吸着を自然吸着、脱離は電気化学脱離を採用すれば、希薄な Cs 濃度条件においても本技術が適用できる場はあるのではないかと考えた。

ここではより低濃度への適用の可能性を考え、河川水や海水からの Cs 回収を前提とした条件を設定した。よって吸着液としては模擬河川水 (Na^+ 7.2 ppm, K^+ 1.4 ppm, etc.)、模擬海水 (Na^+ 11000 ppm, K^+ 2100 ppm, Cl^- 19000 ppm, SO_4^{2-} 2000 ppm, etc.) に安定 Cs を極希薄濃度(10 ppb - 1 ppm)添加したものをを用いた。以下、河川水を対象とした結果について述べる。吸着はカラムに上記の模擬河川水に安定 Cs を 10 ppb 程度添加した中性(pH5.5)液を、送液速度 1.0 ml/min で約 1000 ml 通水した。この際、電位は印加せず、つまりポテンシオスタットは開回路となっている。通水し終えた液の一部をサンプリングし、残りの液を同じ条件で再びカラムに通水した。その結果、初期 Cs 濃度 10.1 ppb の溶液は 1 度目のカラム通水による自然吸着で 4.2 ppb に Cs 濃度が下がっており、2 度目の通水では 1.8 ppb まで下がった。カラムに吸着した Cs 量は $9949 - 1719 = 8230 \text{ ng} = 8.2 \text{ }\mu\text{g}$ であり、カラムの吸着容量から考えるとこの量はまだ数十分の一以下に過ぎない。次にこのカラムに脱離電位を印加しながら Na 1 ppm 中性液を送液速度 1.0 ml/min で 100 ml 通水した。Cs 脱離量は 1072 ng、よって脱離率は 13%程度となった。このように脱離率が低いという結果は日本原子力研究開発機構のグループがおこなった ^{137}Cs を用いた希薄領域でのカラム吸着脱離試験においても報告されており、カラムの電気的活性の低い部位に再吸着が起きている可能性が考えられる。

本技術は上に述べたように 1M 硝酸酸性から pH12 までの広い範囲で適用可能で、多くのアルカリ金属、アルカリ土類金属イオンの影響を受けないため、様々な環境下での Cs 回収で利用可能と言える。一方で、本技術においては廃液をカラムに通すためこれが大量処理のネックとなっており、あまりに過大な量の処理は現実的ではない。ただし福島第一原発事故対応としても、対象をどのように絞るかで想定される廃液量は大きく変わるため、その対象液の性状・量によっては本技術が充分寄与できる場面があると考えられる。

3. 今後の展望

3 年間の開発期間が過ぎ、当初の目標であった 1) MHCf 吸着材の開発・評価、と 2) 廃液の大量処理のためのシステム(電気化学カラムシステム)の開発については、概ね目標とした数値やポイントをクリアできたと考えている。特に回収システムについては、スケールとしては小さいながらも、電気化学的制御と液フローの電気制御という簡単な操作でコンパクトに分離回収を行うことを提案したこのシステムの実現可能性について、評価の端緒ができたと考えている。一方で、スケールアップしたこと、さらに実条件に近づけるための液の高濃度化、長時間実験化したことに伴い、電気化学吸着脱離システムの駆動条件も厳しくなり、バッチ試験の小スケール実験では見えなかった問題点も顕在化してきた。さらなるカラム耐久性の評価・向上、また処理量増大のためのカラムの大型化の検討も求められる。加えて 3 つめの目標であった福島第一原発事故対応については、自然吸着による極希薄 Cs 濃度の回収+電気化学脱離を提案しているが、こちらにおいても実用に向けては処理量増大に向けた回収システムの改良が必要となると考えている。