

# 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、また近年では原発事故により環境中に漏れ出た放射性 Cs は、放射性核種としての半減期が  $^{137}\text{Cs}$  : 30.2 年、 $^{135}\text{Cs}$  : 230 万年、 $^{134}\text{Cs}$  : 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。また環境中に漏れた放射性 Cs は K とよく似た性質であるため動植物に取り込まれやすく、内部被曝の影響も問題とされる。

この放射性 Cs を回収すべく、ゼオライト、チタン酸塩、リン酸モリブデン酸アンモニウム等の無機イオン交換体、もしくは不溶性ヘキサシアノ金属錯体塩(不溶性フェロシアン化合物、MHCF)を用いた吸着法、カリックスクラウン誘導体等を用いた溶媒抽出法等が報告されている。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。

我々は 1) Cs 吸着材料として長年研究され、酸性溶液中での安定性も高いヘキサシアノ金属錯体塩(MHCF)を材料とし、2) 新たにナノ粒子インク化したものを用いて薄膜電極を作製し、3) 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する。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、電氣的に制御ができることから、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。その分離回収システムの簡単な理解のためにイメージを図 1 に示す。前述のナノ粒子 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氣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氣的酸化をおこない吸着していた Cs イオンを脱離することで、Cs イ

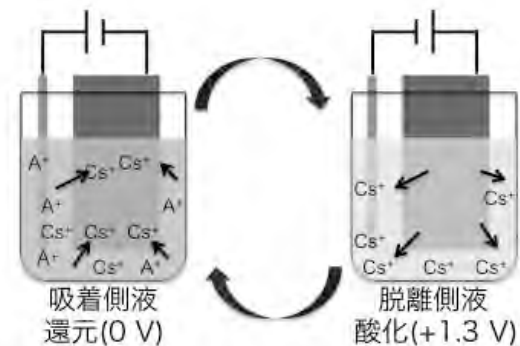


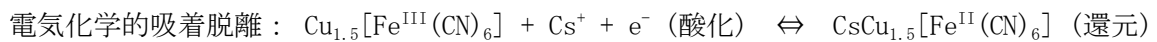
図 1. ナノ粒子 MHCF 薄膜を電極とし、その電気化学的酸化還元による Cs イオンの選択的吸着脱離のイメージ

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。

しかしMHCF材料については、バルク固体の吸着特性については知られているものもあるが、電気化学的特性については酸溶液中安定性や、使用済み核燃料に含まれる多くの共存イオンの影響は不明な点が多く検討の余地がある。特に我々のナノ粒子MHCF材料を用いた製膜法は簡便で安価であり、大面積電極への展開も可能であることが特長であるが、製膜した電極膜の吸着の安定性、耐久性等については不明な点も多く、また耐放射線性についても検討する必要がある。本事業においては、ナノ粒子MHCFの電気化学によるCs吸着脱離特性に関する問題点を明らかにし、また実験の規模をごく微小スケールから、より現実に即したスケール・条件に引き上げるためのシステム開発の検討をおこなう。

## 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、量により多くの類似体が知られている。23年度に我々が用いたのは  $Cu_{1.5}[Fe(CN)_6]$  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

#### 2. 1. 1. 溶液pHの吸着特性への影響について

本課題が目標とするMHCFによる電気化学的Cs吸着脱離については、上述したとおり対象が「使用済み核燃料処分」か「福島第一原発事故処理」で対応すべきpHの範囲は大きく異なる。すなわち、「使用済み核燃料処分」であれば1M HNO<sub>3</sub>もしくはそれ以上の強酸性である可能性が高く、「福島第一原発事故処理」であれば、その漏出水や汚染土壌の洗浄水の液性は弱酸性から中性、さらにCs汚染物質の焼却灰を対象とするならその洗浄液、溶出液は場合によってはかなり強いアルカリ性と考えられる。よってここではナノ粒子CuHCFについて、その電気化学的吸着脱離能に関するpH依存性を調べた。ナノ粒子CuHCFインクを金ガラス基板に25mmX25mmX200nmのサイズに成膜したものをCV、CC、EQCMの電気化学応答性の評価、およびCs濃度の変化の測定をおこない、電気化学的に安定に動作する領域を検討した。pHの調整は硝酸、もしくは水酸化ナトリウムを添加しており、緩衝液は使用していない。図2にいくつかのpHにおけるCuHCF薄膜電極の電気化学的吸着によるCs吸着の様子を示す。吸着液としては1ppmのCs<sup>+</sup>とNa<sup>+</sup>を含む液50mlを準備した。(ここで微量のNa<sup>+</sup>はCs<sup>+</sup>が吸着されて液中からいなくなった際の電解質としての役割を果たす。Na<sup>+</sup>の存在はCs吸着特性に影響を及ぼさない。) 吸着効率は((初期Cs濃度-吸着後

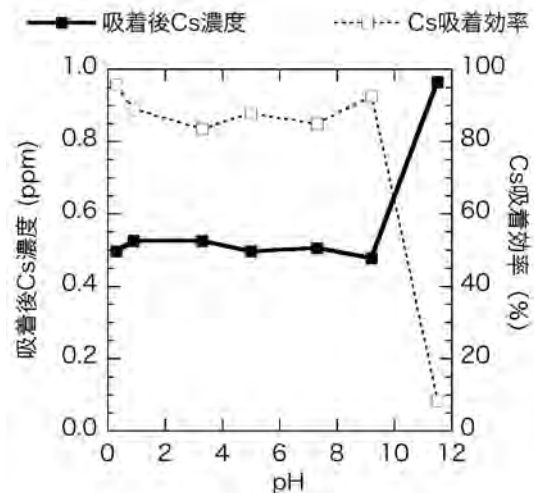


図2. 各pHにおけるCuHCF薄膜電極の電気化学的吸着による1ppmCs液の吸着度濃度とCs吸着効率。

Cs 濃度)/初期 Cs 濃度)を上記の面積の CuHCF が計算上吸着できる上限 (1ppm の Cs 液 50ml を 0.45ppm になるまで吸着可能) で割ったものの%表示である。ここに示したようにナノ粒子 CuHCF 薄膜の電気化学的吸着は広い pH 域で安定しており、1M HNO<sub>3</sub> の酸溶液 (pH0.3 程度)、および pH1-9.5 程度の液中では計算通りに Cs を吸着していることが分かった。しかし pH11.5 では Cs 吸着効率が大きく減少しており、強アルカリ性下ではナノ粒子 CuHCF 膜は不安定で、吸着材として機能していないと考えられる。

## 2. 1. 2. 共存イオンの Cs 吸着脱離性能への影響について

Cs 吸着時の共存イオンの核種も対象が「使用済み核燃料処分」か「福島第一原発事故処理」かにより異なる可能性がある。23年度はいずれの場合にも想定されるアルカリ金属として Na、K、アルカリ土類金属として Sr、Ba の共存および、使用済み核燃料に含まれる希土類元素のひとつとして Eu、また24年度はこれに加えて Rb、Zr、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Se、Te についても検討をおこなった (それぞれ Cs+1 核種の共存状態について検討した)。Cs 吸着脱離性能の評価は、現在我々が用いている吸着電極が小さく、一度に吸着できる Cs 量が限られており高濃度ではその濃度変動が観測しにくいことから、高濃度 (100ppm-10000ppm) については電気化学的測定 (サイクリックボルタンメトリー (CV)、電気化学的水晶振動子マイクロバランス (EQCM))、低濃度 (1ppb-10ppm) については誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) を用いた Cs 濃度の変動の二面から評価した。

上記の核種の中から一例として Sr の共存について説明する。図 3 に電気化学的吸着脱離による Cs 濃度の変化を示す。図 1 の吸着液に相当する液として Cs と Sr 共存の場合、初期状態では Cs<sup>+</sup>10ppm、Sr<sup>2+</sup>10ppm と Na<sup>+</sup>1ppm を含み、脱離液には Na<sup>+</sup>1ppm を含む 1M HNO<sub>3</sub> 液を調製した。また対照用に Cs のみの液として、初期状態では吸着液には Cs<sup>+</sup>10ppm と Na<sup>+</sup>1ppm を含み、脱離液には Na<sup>+</sup>1ppm を含む 1M HNO<sub>3</sub> 液を調製した。これらの溶液を用いて吸着と脱離の工程を 5 サイクルおこなったところ、Cs と Sr 共存の場合、吸着液側の Cs 濃度は一定割合で減少し 5 サイクル目には約 2.5ppm 減少した。一方脱離液側においては Cs 濃度は一定割合で増加し 5 サイクル目には約 2.5ppm 増加した。つまり吸着液側で吸着されたほとんどの Cs<sup>+</sup> が脱離液側に移ったことになる。これを対照用の Cs のみの場合と比較すると、一部に多少のバラツキはあるものの両者の Cs 濃度減少 (増加) 傾向はほぼ等しくほぼ重なることが分かった。つまり電気化学的 Cs 吸着脱離脱離特性に関して Sr の共存はほとんど影響を与えないと考えられる。

さて、一方で Sr<sup>2+</sup> のナノ粒子 MHCf 薄膜への電

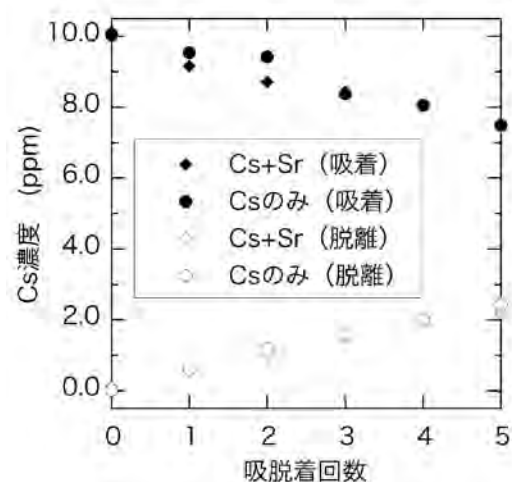


図 3. 電気化学的吸着脱離による Cs 濃度の変化。Cs のみの場合、初期状態では吸着液には Cs<sup>+</sup>10ppm と Na<sup>+</sup>1ppm を含み、脱離液には Na<sup>+</sup>1ppm を含む。また Cs+Sr の場合、初期状態では吸着液には Cs<sup>+</sup>10ppm、Sr<sup>2+</sup>10ppm と Na<sup>+</sup>1ppm を含み、脱離液には Na<sup>+</sup>1ppm を含む。

電気化学的吸着脱離脱離が無いか検討した。図 4 に電気化学的吸着脱離操作をおこなった際の Sr 濃度の変化を示す。吸着液としては上記の Cs と Sr 共存液、初期状態では Cs<sup>+</sup>10ppm、Sr<sup>2+</sup>10ppm と Na<sup>+</sup>1ppm を含み、脱離液には Na<sup>+</sup>1ppm を含む 1M HNO<sub>3</sub> 液を用いた。この溶液を用いて吸着と脱離の工程を 5 サイクルおこなったところ、吸着液側の Sr 濃度は 10ppm を維持し、脱離液側の Sr 濃度は 0ppm (定量下限以下) であった。つまり Sr に関しては電気化学的操作をおこなったにも拘わらず、全く吸着脱離されていないことが分かった。

以上の結果により Cs と Sr 共存の場合、ナノ粒子 MHCF 薄膜の電気化学的により共存イオンの影響を受けず、Cs のみを吸着脱離することができると考えられる。また前述した多くの核種のうち、Ag を除く金属核種についてはナノ粒子 MHCF 薄膜の電気化学的 Cs 吸着脱離脱離特性に大きな影響を与えないことが分かった。

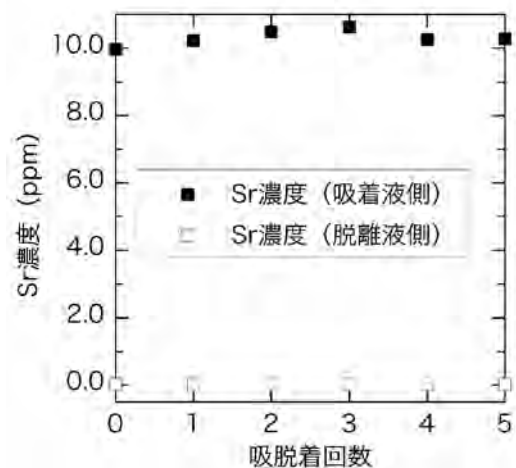


図 4. 電気化学的吸着脱離操作をおこなった際の Sr 濃度の変化。初期状態では吸着液には Cs<sup>+</sup>10ppm、Sr<sup>2+</sup>10ppm と Na<sup>+</sup>1ppm を含み、脱離液には Na<sup>+</sup>1ppm を含む。

## 2. 2. 電気化学的 Cs 回収システムの検討

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 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。そこで実際の動作環境、適用できる操作手法や空間的制限等を検討し、また吸着脱離を電氣的に制御するシンプルさを重視して、23年度はカラムクロマト管に吸着材を円筒形に充填したもので、ごく予備的な実験をおこなった。さらに吸着電極の効率化を図って吸着材の厚膜化や、金属基材の比表面積増大を検討し成果を得た。同時に電気化学的吸着脱離の仕組みを明らかにすべく、吸着膜内の Cs 分布、Cs 吸着メカニズムの検討をおこなった。

## 3. 今後の展望

23年度においては、1) Cs 吸着材としてのナノ粒子 CuHCF 薄膜の基本的性能評価、2) 予備的な回収システムの方式の検討・試作、および吸着電極の高効率化の検討、について重点を置いた実験をおこなった。結果として1) については利用が想定される条件の範囲でおおむね有効であり、一部電気化学的取扱い中や強酸中での安定性に検討の余地は残るが、今後さらなる吸着性能の評価、問題点の抽出をおこなう予定である。一方で2) については、従来の原理確認レベルよりは進展しているものの未だ低く、これがネックとなって機器分析の手法も限定されるという問題も生じているため、残りの期間で電極部材の検討、大面積電極膜の製法法の検討、液フローの方式の再検討をおこない、より効率的に電氣的制御と液流の制御のみで Cs を分離回収できる回収システムを目指す。