

吸着相から気相への脱離エネルギー差を利用した水とトリチウム水の分離方法

井原 辰彦*¹ 山西 弘城*¹ 稲垣 昌代*¹ 野間 宏*² 藤本 和也*³
Ihara Tatsuhiko Yamanishi Hirokuni Inagaki Masayo Noma Hiroshi Fujimoto Kazuya

1. はじめに

2011年に発生した東日本大震災により引き起こされた東京電力福島第一原子力発電所事故以後、放射性物質を含む汚染水の発生が続いている。多核種除去設備（ALPS）等の稼働によってトリチウム以外の放射性物質は取り除けるものの、トリチウムについては実用的手立てがない。その結果、今日までトリチウムを含む汚染処理水が増え続け、その量は既に100万tを越え、2022年には収容限界を迎えると報道されている。ここでは水からトリチウムを分離する手法として、細孔内表面への吸着状態からの脱離エネルギー差を利用した方法を紹介する。

2. 従来のHTO/H₂Oの分離方法

汚染処理水中のトリチウムはトリチウム水（HTO）として存在する。水からのトリチウム水の分離（HTO/H₂O分離）方法はいくつか知られているが、平成26年に経産省汚染水処理対策委員会のトリチウム分離技術検証試験事業による公募が行われ、1. 米国 Kurion 社の複合電解触媒交換法（CECE法）、2. カナダ GE Hitachi Nuclear Energy Canada 社の水蒸留法（WD法）、3. ロシア RosRAO 社のCECE法と蒸留法の組み合わせた手法（WD & CECE法）の3つの手法が採択され¹⁾、平成28年3月まで検証実験が行われた。1.のCECE法は反応塔内では水⇄水蒸気⇄水素間の同位体平衡において、トリチウム濃度が水中>水蒸気中>水素中の順に高くなる性質を利用し、トリチウムを水素から水蒸気を介して水に移動させることでトリチウム水は塔の下部に進むに

従い濃縮される²⁾。この場合、水素ガス（HT）は汚染処理水の電気分解によって得るため電気消費量が多くなる。2.のWD法はトリチウム水と水との間での蒸気圧のわずかな差を利用してHTO/H₂O分離を行う。3.のWD & CECE法は、まずWD法によってトリチウム水を予備濃縮し、引き続きCECE法でトリチウム水を更に濃縮することでHTO/H₂O分離する。これらの手法はいずれも採択に至らなかったが、本来、核融合反応用燃料等に必要の高濃度トリチウムを得るための手段として開発された方法であるので、東京電力福島第一原子力発電所汚染処理水のように、言わば100万tの水に対してトリチウム水が100mL足らず含まれている程度の希薄なトリチウム汚染処理水からのHTO/H₂O分離手段としては要望にそぐわなところがあったのではと思われる。

3. 脱離エネルギー差を利用したHTO/H₂O分離方法

著者らはゼオライト等の多孔質材料に吸着させた軽水（H₂O、分子量：18）と重水（D₂O、分子量：20）それぞれの脱離エネルギーが比較的大きく異なる現象を見出した。

図1に室温でH₂O及びD₂Oを気相吸着させたゼオライト（モルデナイト、細孔径7Å）の示差走査熱量計（DSC）による測定曲線を示す。なお、D₂Oを使用したのは安定同位体であることと分子量がHTOと同じ20であるため、HTOと挙動が近いと判断したからである。

いずれも昇温に伴ってH₂OあるいはD₂Oの脱離に伴う吸熱ピークが観測されている。それらの吸熱

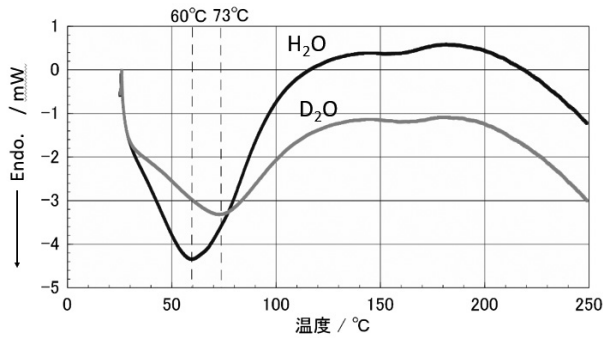


図1 H₂O及びD₂Oを気相吸着させた天然ゼオライト（モルデナイト）のDSC曲線

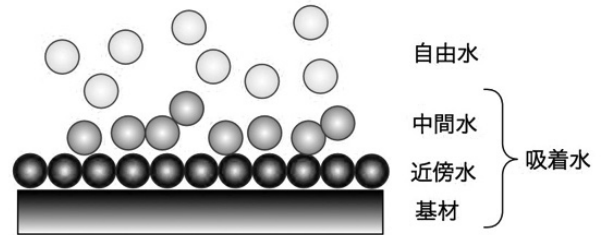


図2 材料表面の吸着水と自由水

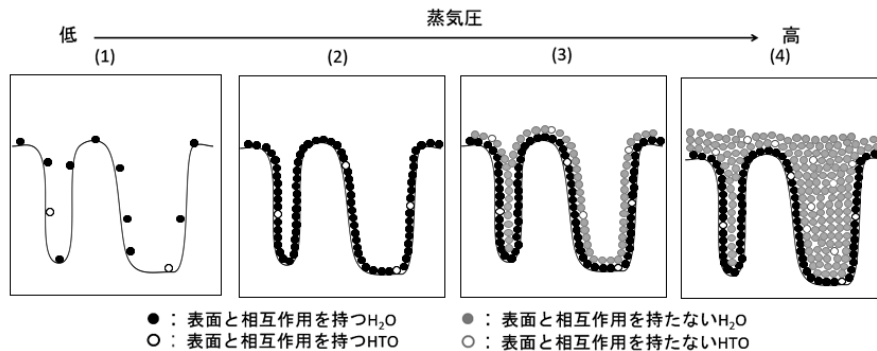


図3 多孔質材料表面へのH₂O及びHTOの吸着進行の様子

ピーク温度を比較するとH₂Oでは60℃付近を、D₂Oでは73℃付近を示し、その差は13℃程度と比較的大きな差であり、HTO/H₂O分離に有効と示唆される。ゼオライト等の多孔質吸着材は、吸着質の吸着特性の違いを利用して分離するのが一般的であり、このような脱離特性の違いを利用した分離に関する研究例はほとんど見られない。この昇温に伴う脱離エネルギーは吸着材の種類や細孔径、細孔内の濡れ性等の表面性質、比表面積等によって変化する。同じゼオライトでも細孔径が5Å以下のA型ゼオライトの場合は脱離温度が100℃を越え、また、B型シリカゲル(60Å)では細孔径が大きすぎるためかDSC曲線に明確な差は見られない。このように吸着材の細孔状態がHTO/H₂O分離にどのように関わってくるかを以下に考察した。図2は材料表面への水の吸着状態の概念図である³⁾。

図が示しているのは生体親和性ポリマー材料表面近傍の吸着水の状態であるが、一般の無機材料表面でもほぼ同じと考えて差し支えない。したがって、吸着材料表面の近傍では材料表面からの相互作用距離によって近傍水と中間水とに分類され、表面から遠く離れ、表面と相互作用しない水は自由水として

存在し、通常バルク水と同様の挙動をとる。次いで、吸着モデルを表面が平滑な表面から多孔質材料の内壁表面へと変更し、その時の吸着状態の様子を図3に示した。

ここで、水あるいはトリチウム水分子の吸着状態を表面と相互作用を持つ水と持たない自由水の2種類とし、それぞれ黒色及び灰色で区別し、それらのうちの水分子は●あるいは●記号で、トリチウム水分子は○あるいは○記号で表現した。

水分子あるいはトリチウム水分子は、平らな表面と比較して細孔内表面においては周囲を表面に囲まれていることから表面との相互作用はより強くなる。適度な相互作用が働く図3(1)及び(2)の状態から昇温すると●及び○の脱離が生じる際HTO/H₂O分離が実現し、DSCでは図1に見られたような脱離ピークの温度差が生じると考えられる。また、図3の(3)や(4)のように表面と相互作用を持たない自由水が増加すると●及び○の脱離温度にはほとんど差がないことからHTO/H₂O分離効率は低下することになる。したがって、HTO/H₂O分離プロセスにおいては図3の(1)及び(2)の吸着状態を維持しながらHTOとH₂Oの吸着・脱離操作を行うことが重要と

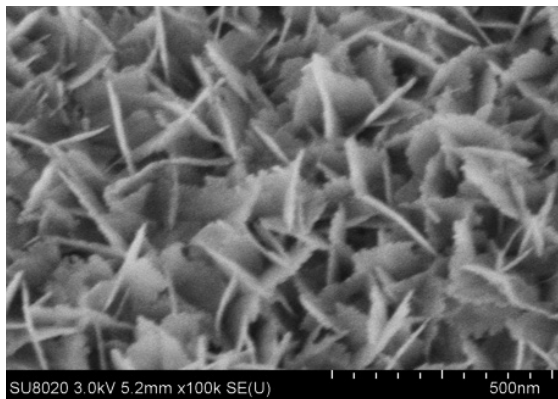


図4 熱水処理アルミニウム焼結体表面の拡大写真
(熱水処理 10min)

考えられる。

このメカニズムを実験的に確認する手法として、著者らはオール近大プロジェクトで実施した福島県川俣町の水田土壌中のセシウム除去実験において効果が見られた導電性を示すアルミニウム粉末焼結多孔質体⁴⁾(以下、アルミニウム焼結体)に着目した。その根拠を以下に示す。

図4は平均粒子径 D_{50} が $9\mu\text{m}$ の球状アルミニウム粉を10分間熱水処理したときのアルミニウム粉粒子表面の拡大写真である。

熱水処理前のアルミニウム焼結体の粒子表面は滑らかな表面を示すが、熱水処理するとアルミニウムの溶出が起き、アルミニウム粒子表面に酸化物(擬ペーマイト)となって析出する。この析出状態は熱水処理時の熱水の温度や液性によって針状や花卉状等多様に変化する。本法では球状アルミニウム粉を円板状に成形後、図4に示した緻密な花卉状構造が形成される条件で熱水処理を行った。このような緻密な表面構造をアルミニウム粒子間に形成すれば、粒子間の隙間は偽ペーマイト結晶の発達によってより微細構造になり、ゼオライト類似フィルターとして機能することが期待される。

図5は、平均粒子径 D_{50} が $9\mu\text{m}$ の球状アルミニウム粉を直径75mm、厚さ10mmに焼結成形後、熱水処理したアルミニウム焼結体を利用した実験室用トリチウム除染装置の概略図である。

この装置は疑似汚染処理水としてHTO含有水(0.2MBq/L)を入れる容量100mLのリザーバー、アルミニウム焼結体格納部、冷却トラップ及びダイアフラムポンプより構成され、接続チューブ及び流路切替えコックはすべてテフロン製である。装置全

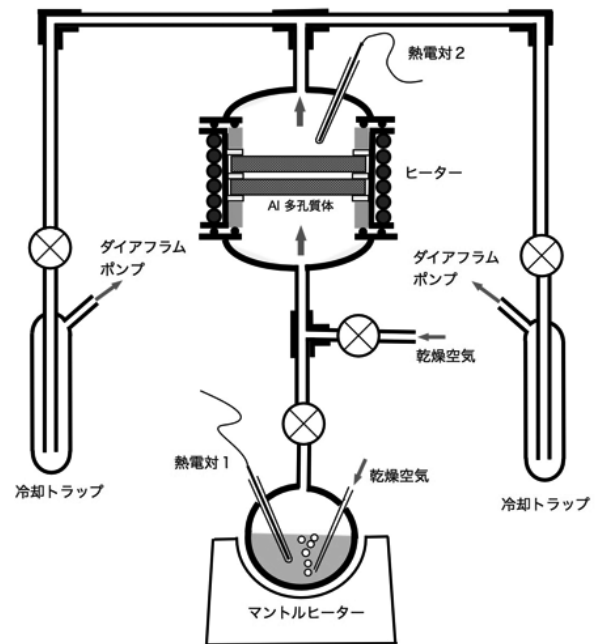


図5 トリチウム除染装置の概略図

体は冷却トラップを除き、図1の結果よりHTO/H₂O分離効率が良いと判断される60℃の恒温下で実験が行えるように温度制御されている。実験方法は、まず、あらかじめ重量変化が見られなくなるまで110℃で減圧乾燥したアルミニウム焼結体を60℃に温度設定した装置にセットし、乾燥空気のみを流しながらダイアフラムポンプで1時間吸引し、冷却トラップ(冷媒:ドライアイス)にトラップされる水が存在しないことを確認した。確認後、HTO含有水を50mL入れたリザーバーを接続し、ダイアフラムポンプで吸引することでHTO含有水を蒸散させアルミニウム焼結体を通させた。通過する際、HTO含有水はアルミニウム焼結体と接触-吸着後、アルミニウム焼結体を通って再び蒸散し、下流の冷却トラップで回収される。実験は1時間ごとにトラップの回収と左右のトラップの切替えを行いながら10時間連続的に継続した。なお、フィルター上部付近の圧力は50kPaに維持した。HTO含有水を入れたリザーバー付近の圧力はダイアフラムポンプの吸引による陰圧の影響を受けるが、大気圧乾燥空気を常にバブリングさせながら流入させて補填しているためほぼ大気圧である。トラップでの回収物はLSCカクテルを用いる液体シンチレーションカウンター(Tri-CARB 2050 CA, Packard)で計測し、除染率(%)はそれぞれの比放射能(cpm/g)から以

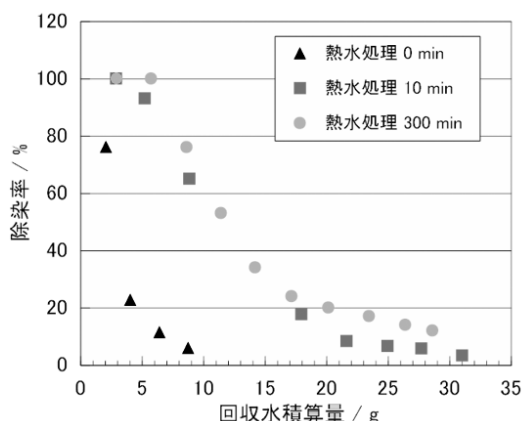


図6 熱水処理条件が異なるアルミニウム焼結体によるトラップでの回収水積算量と除染率の関係

下の式にしたがって算出した。

$$\text{除染率 (\%)} = \frac{A_0(\text{cpm/g}) - A_d(\text{cpm/g})}{A_0(\text{cpm/g})} \times 100$$

ここで、 A_0 及び A_d はそれぞれ実験に用いた HTO 含有水 (0.2 MBq/L) 及び冷却トラップで回収した試料の比放射能を示す。図6に熱水処理条件が異なるアルミニウム焼結体を用いて除染実験を行った場合のトラップによる回収水の積算量と除染率の関係を示す。

実験に用いたアルミニウム焼結体は熱水処理を行っていないもの (熱水処理時間 0 min) と熱水処理時間が 10 min 及び 300 min のものの合計 3 種類を使用した。図6より、熱水処理時間 0 min の時の除染率 (▲) は、実験初期には 80% 程度の除染率を示すものの、以後、一気に低下し回収水の積算量 (回収積算量) が 10 mL 程度になると除染性能が消失している。一方、熱水処理を行った 2 種類のアルミニウム焼結体の除染率 (■, ●) は初期には 100% の除染率を示し、以後、回収積算量が増加するにつれて指数関数的に減少している傾向が確認された。これら熱水処理を施した 2 種類のアルミニウム焼結体を比較すると熱水処理時間が長い 300 min 処理 (●) した方が全体的に高い除染率を示した。これは、熱水処理時間が長いほど擬ペーライト結晶の成長が促進されるため、アルミ粒子間の隙間がより緻密な隙間になったことが理由と考えられる。ま

た、回収積算量の増加と共に除染率が低下するのは実験時間が長くなるにつれて、アルミ焼結体内部の細孔内の状態が図3の右側の状態、すなわち、自由水が多くなる (3) から (4) の状態に変化するため、実験時間と共に除染率が低下するものと思われる。したがって、高い除染率を維持するには、フィルターに用いるアルミニウム焼結体を常にリニューアルする仕組みを盛り込む必要がある。

また、トリチウムがアルミニウム焼結体によって捕獲・分離される仕組みとしては DSC 測定で観測された脱離に伴う吸熱ピーク温度から判断して細孔内表面との相互作用の強さが $\text{H}_2\text{O} < \text{HTO}$ であるような物理吸着と解釈しているが、焼結体表面には無数の水酸基が存在しているので、水酸基の ^1H と HTO の ^3T との間の同位体交換反応による化学吸着も起こり得ると考えており、正確なメカニズムについては今後検討を行う予定である。

4. おわりに

本稿を執筆している 2019 年 12 月現在の状況としては、大量の汚染処理水の処理を想定したラボスケールのバッチ式実験装置によって 80% 程度の除染率を達成できる目処がついた段階である。本年開催が予定されているオリンピック開催までには連続処理が可能でベンチスケール規模の実験で除染率 90% 達成を実現したい。

参考文献

- 1) https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/osensuitaisaku/committee/tritium_tusk/pdf/160419_05.pdf
- 2) 岩井保則, 他, *Isotope News*, **736**, 12-17 (2015)
- 3) 中田 克, 他, *The Toray Research Center News*, **201608-05**, 1-6, (2016)
- 4) 井原, 他, *スマートプロセス学会誌*, **4**, No.6, 298-302 (2015)

(*1 近畿大学原子力研究所, *2 ア・アトムテクノ近大, *3 東洋アルミニウム(株))