

海水から放射性セシウムを高速除去するための吸着繊維の開発

斎藤 恭一

千葉大学大学院工学研究科共生応用化学専攻

概要 東日本大震災後に、東京電力福島第一原子力発電所から、多量の放射性物質が環境中に放出された。なかでも、放射性セシウム-137(Cs-137)は半減期が 30 年であり、環境中からの除去が急務となっている。原子力発電所内の高塩濃度の汚染水あるいは周辺の海水に溶存するセシウム(Cs⁺)を除去するには、吸着材を使った吸着法が有効である。

これまでに、水中からのセシウム除去用の吸着材として報告されてきた不溶性フェロシアン化金属は、微粒子であるため、充填塔に詰めて使用できない。わたしたちは、放射線グラフト重合法を適用して、無機化合物(不溶性フェロシアン化金属)を有機化合物(合成繊維)に担持したハイブリッド吸着繊維を提案している。繊維なら、組み紐状の吸着材にして、汚染水タンクや海水中に投げ込み、セシウムを吸着させた後に、回収、貯蔵できる。本研究では、除染現場での利用をめざし、ハイブリッド吸着繊維の大量製造を可能にするとともに、海水中でのセシウム除去速度および吸着等温線を測定した。

まず、アニオン交換基をもつビニルモノマー(ジメチルアミノエチルメタクリレート, DMAEMA)を、ガンマ線を予め照射した6-ナイロン繊維にグラフト重合した。つぎに、フェロシアン化物イオンをDMAEMAグラフト繊維に吸着させた。さらに、コバルトイオンとフェロシアン化物イオンとの沈殿反応によって繊維上に不溶性フェロシアン化コバルト(K₂Co[Fe(CN)₆])を担持した。パイロット規模の反応器を使って、ワインド型のセシウム吸着繊維を1回で約100 kgを製造した。繊維に対する海水の重量比を100にして、回分の接触方式によって、初期濃度10 mg-Cs/Lが30分後に検出限界(0.2 mg-Cs/L)以下に減った。また、吸着等温式はLangmuir型の式に整理でき、海水中のセシウム濃度10 mg-Cs/Lのときの濃縮係数は12,000であった。さらに、不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維を、空气中、500°Cで、シアン化水素を発生させることなく焼却でき、減容可能であった。本研究によってセシウム除去用吸着繊維を量産できるようになったので、用途に合わせて、組紐、シート、ワインドフィルタといった形状の吸着材を作製し、除染に役立てることができる。

1. 緒言

東日本大震災後に、東京電力福島第一原子力発電所から、多量の放射性物質が環境中に放出された。おもな放射性物質として、ヨウ素-131、セシウム-134、-137、およびストロンチウム-90が挙げられる。なかでも、放射性セシウム-137(Cs-137)は半減期が30年であり、環境中からの除去が急務となっている。放出されたセシウムは、原発周辺の海水中に、あるいは田畑、学校プールなどの水中に、イオンや懸濁物として存在する。イオンとして水中に溶存するセシウム(Cs⁺)を除去するには、吸着材を使った吸着

法が有効である。

これまでに、水中からのセシウム除去用の吸着材として、ゼオライト¹⁾、不溶性フェロシアン化金属²⁻⁷⁾、および不溶性フェロシアン化金属を担持したイオン交換樹脂ビーズ⁸⁻¹³⁾、シリカゲル^{14,15)}、そしてゼオライト¹⁶⁾が報告されてきた。不溶性フェロシアン化金属は、微粒子であるため、充填塔に詰めて使用できない。そこで、凝集沈殿の操作が必要となる。また、不溶性フェロシアン化金属担持イオン交換樹脂ビーズは、不溶性フェロシアン化金属を多孔性イオン交換樹脂ビーズの内部に担持させて得られる^{8,9)}。したが

って、ビーズ内部へのセシウム拡散に時間を要し、総括の吸着速度が低下するという欠点がある。

われわれは、無機化合物(不溶性フェロシアン化金属)を有機化合物(合成繊維)に担持したハイブリッド吸着繊維を提案している¹⁷⁾。放射線グラフト重合法¹⁸⁾を適用して、不溶性フェロシアン化コバルト($K_2Co[Fe(CN)_6]$)の微粒子をナイロン繊維の表面に担持した繊維状のハイブリッド吸着材を作製した。これまで、実験室規模での吸着繊維の作製経路を見出した¹⁷⁾。しかしながら、除染現場、特に海水や高塩濃度の汚染水へ吸着繊維を適用するには、大量の吸着繊維が必要である。

本研究の目的はつぎの3点である。(1)ハイブリッド吸着繊維の大量製造を可能にすること、(2)ハイブリッド吸着繊維の熱分解挙動を調べること、および(3)海水中でのセシウム除去速度および吸着等温線を測定することである。

2. 実験

2.1 材料および試薬

グラフト重合用の基材として市販の6-ナイロン繊維(東レ(株)製、繊維直径 $40\ \mu\text{m}$)を用いた。アニオン交換基を有するビニルモノマーとしてジメチルアミノエチルメタクリレート($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、以後、DMAEMAと呼ぶ)を東京化成工業(株)から購入し、そのまま使用した。フェロシアン化カリウムおよび塩化コバルトは和光純薬工業(株)から購入した。海水として神奈川県小田原沖の海水を採取し、ろ過して使用した。人工海水の調製には、(株)マリン・テック製 SEALIFE を使った。ゼオライトには mordenite (株)共成レンテム、とちちゼオライト)を使用した。

2.2 不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維の作製

不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維の作製経路を Fig. 1 に示す。作製経路は4つの工程からなる。作製条件

の詳細は前報¹⁷⁾に従った。(1)照射:6-ナイロン繊維(以後、ナイロン繊維)に電子線またはガンマ線を照射し、ラジカルを生成した。照射量を $40\ \text{kGy}$ とした。(2)グラフト重合:ラジカルを開始点として、DMAEMA をグラフト(接ぎ木)重合し、アニオン交換繊維を作製した。得られた繊維を DMAEMA 繊維と呼ぶ。ここで、グラフト高分子鎖の重量を基材のナイロン繊維の重量で割った値に 100 を掛けてグラフト率と定義し、40%に設定した。(3)フェロシアン化イオンの固定:DMAEMA 繊維を $0.015\ \text{M}$ 塩酸を使ってコンディショニングして Cl 型にした後、フェロシアン化物イオンをグラフト高分子鎖に塩化物イオンとのアニオン交換によって吸着させた。(4)不溶性フェロシアン化金属の担持:塩化コバルト(CoCl_2)と塩化カリウム(KCl)との混合水溶液を接触させて、フェロシアン化物イオンとコバルトイオンとの沈殿反応を起こして、不溶性フェロシアン化コバルトを繊維に担持した。このとき KCl 濃度を 0 または $0.25\ \text{M}$ とした。得られた繊維を DMAEMA-KCo-HCFe(x)繊維と呼ぶ。ここで、KCo-HCFe は potassium cobalt hexacyanoferrate の略号である。また、()内の記号 x は KCl 濃度を表わす。

東京電力福島第一原子力発電所の周辺で発生するセシウム汚染水の除染には、セシウム除去用吸着材が大量に必要となることを考慮して、上記の作製経路を経て、1回で約 $100\ \text{kg}$ の DMAEMA-KCo-HCFe(x)繊維を製造する装置を設計した(Fig. 2)。繊維への染色技術を活用して、Fig. 2 中に示すボビンの形状をしたナイロン繊維から、ボビンの形状の DMAEMA-KCo-HCFe(x)繊維を製造し、そのボビンから必要量の繊維を取り出して、以下の物性やセシウム吸着性能の評価をおこなった。

2.3 不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維の物性の測定

DMAEMA-KCo-HCFe(x)繊維の断面を走査電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置(SEM-EDS, 日本

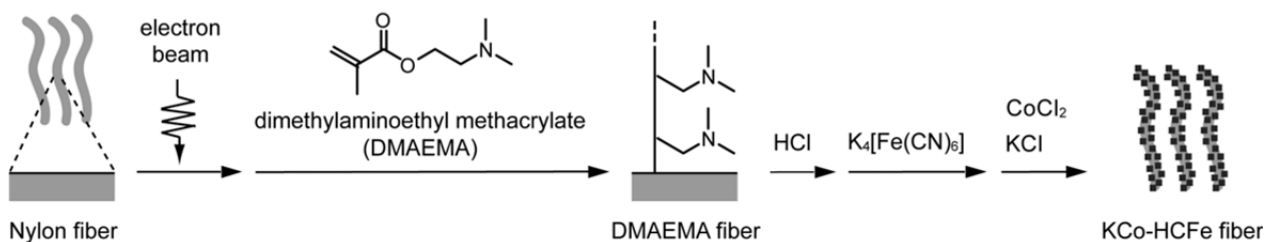


Fig. 1. Preparation scheme of potassium cobalt hexacyanoferrate-impregnated fiber

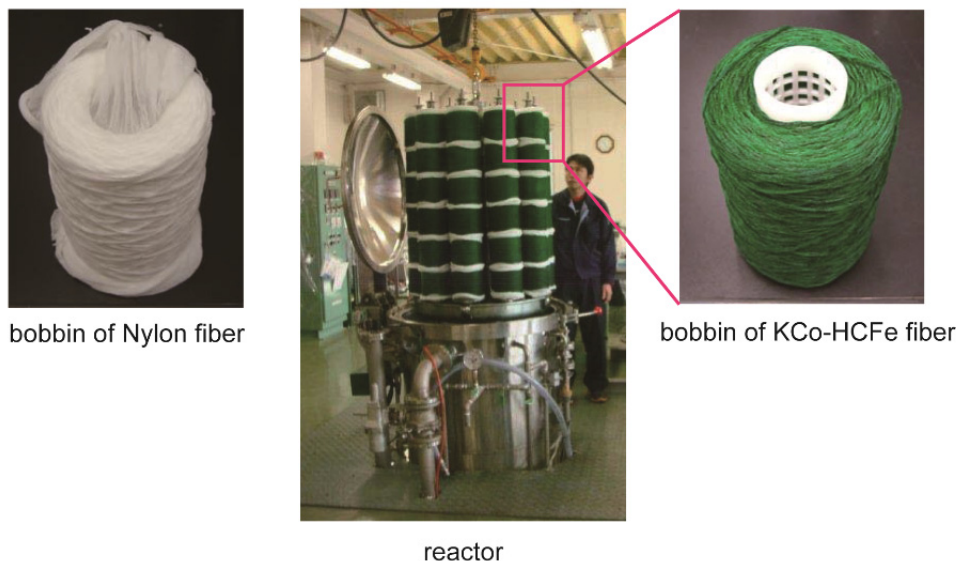


Fig. 2. Reactor for production of potassium cobalt hexacyanoferrate-impregnated fiber on a scale of 100 kg

電子顕微鏡(JSM-6510A)を使って観察し、繊維断面の鉄およびコバルトの元素分布を調べた。DMAEMA-KCo-HCFE(x)繊維を合成空気(N₂:O₂=79:21)中に置き、500℃で熱分解させ、発生した気体成分を熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析(Py-GC-MS)装置(フロンティア・ラボ(株)PY-2020iDと日本電子(株)JMS-AM II)を使って測定した。また、ナイロン、DMAEMA、およびDMAEMA-KCo-HCFE(x)繊維を500℃まで加熱して重量変化を追跡した。

2.4 バッチ法による海水からのセシウム吸着速度および吸着等温線の測定

海水中からのセシウム除去性能を評価するため、本研究で作製した吸着繊維へのセシウムの吸着速度および吸着等温線を測定した。本研究では、日本原子力学会のデータベースにある「福島第一原子力発電所内汚染水処理技術のための基礎データ」¹⁹⁾に記載されている試験方法と同一条件で評価した。すなわち、セシウム濃度が10 mg-Cs/Lとなるように海水に塩化セシウムを溶解させ、セシウム溶液とした。セシウム溶液10 mLに繊維0.1 gを投入し、25℃、100 rpmで攪拌した。セシウム溶液重量を繊維重量で割った値を固液比と定義すると100と算出された。所定時間ごとに液を採取して、セシウムをICP-MSによって定量した。セシウムの検出限界は0.2 ppmであった。

セシウム濃度が0.5~10 ppmの範囲になるように人工海水に塩化セシウムを溶かして、繊維を投入して攪拌した。

24時間後に、液を採取し、セシウムを定量し、セシウム濃度の減少量から繊維へのセシウム吸着量を算出した。

3. 結果と考察

3.1 吸着繊維の物性

ボビンの形状をしたナイロン繊維を基材として用いて、Fig. 1の作製経路に従って、Fig. 2に示す反応装置を使って、約100 kgの不溶性フェロシアン化コバルト担持吸着繊維を作製することができた。このボビンからさまざまな形、例えば、モールやワインドの吸着材に成型できるので、除染現場の状況に即した吸着材を提供できる。例えば、海や河川といった地表水に溶け込んだセシウムを除去するために、モール状吸着繊維を直接、流れの中に配置することもできる。

DMAEMA-KCo-HCFE(0)繊維の断面での鉄およびコバルトの元素分布をFig. 3に示す。鉄とコバルトの元素ともに繊維の周縁部に集中していたことから、フェロシアン化コバルトの沈殿が繊維の周縁部に担持されていることがわかった。

ヘリウムガスおよび合成空気雰囲気中、500℃で、DMAEMA-KCo-HCFE(0.25)繊維を熱分解して得られたGC-MSスペクトルをFigs. 4(a)および(b)に示す。ヘリウムガス雰囲気では、シアン化水素は検出されたのに対して、合成空気中ではシアン化水素は検出されなかった。DMAEMA-KCo-HCFE(0.25)繊維を空気中で焼却できる

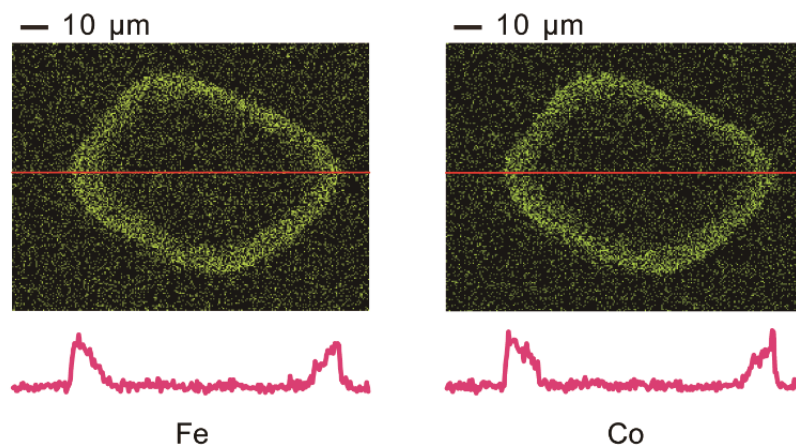


Fig. 3. Distributions of Fe and Co across KCo-HCFE(0) fiber

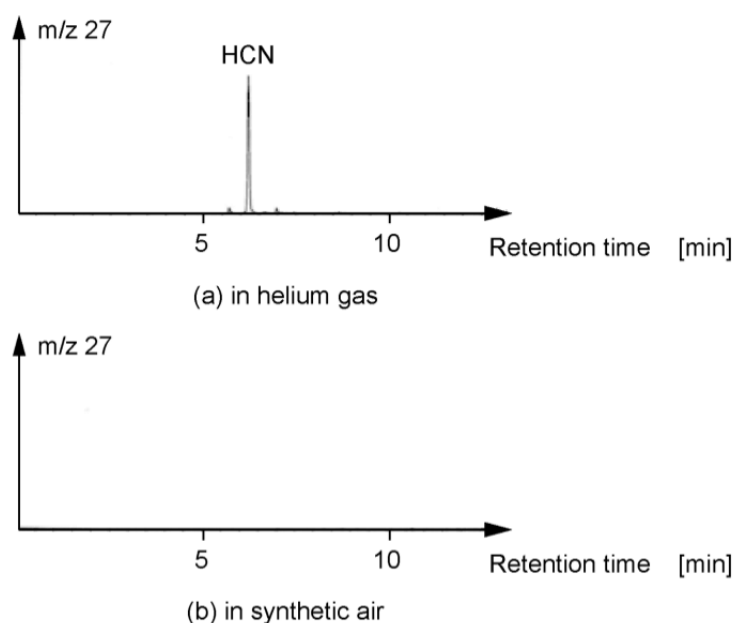


Fig. 4. Py-GC-MS spectra during pyrolysis of KCo-HCFE(0.25) fiber in helium gas and synthetic air

ことがわかった。

重量減少率と温度との関係を Fig. 5 に示す。500℃では、基材であるナイロン繊維と担体である DMAEMA 繊維の重量減少率は 100%であった。これに対して、DMAEMA-KCo-HCFE(0.25)繊維の重量減少率は 75%であった。不溶性フェロシアン化コバルトの担体である DMAEMA 繊維が 100%重量減少したことから、残りの 25%の分は、担持された不溶性フェロシアン化コバルトに相当すると考えられる。

3. 2 セシウムの吸着速度

バッチ法での海水中のセシウム濃度の経時変化を Fig. 6 に示す。同図中に日本原子力学会のデータ¹⁹⁾からのゼ

オライトのデータを記入した。DMAEMA-KCo-HCFE(0)繊維は、30 分で 98%以上セシウムを除去した。吸着繊維が、ゼオライトに比べて、海水中のセシウムを高速除去できる理由として次の2点が挙げられる。(1)吸着繊維は、吸着材粒子を一本に繋いだ吸着材と見なせる。本研究では、繊維径が 40 μm と小さく、吸着材重量あるいは体積あたりの接触外部表面積がゼオライトに比べて大きいこと、および(2)海水中のセシウムに対する選択性が、ゼオライトに比べて、高い不溶性フェロシアン化コバルトを吸着繊維は担持しているので、吸着材と海水の界面でのセシウム濃度が低いことである。同様の結果はホウ素の吸着除去においても確認されている²⁰⁾。すなわち、ナイロン繊維を基

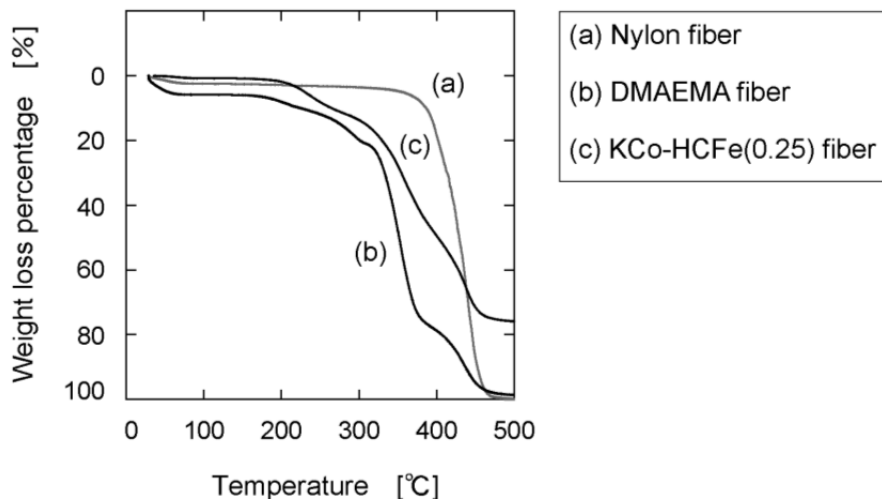


Fig. 5. TG curves of Nylon, DMAEMA, and KCo-HCFE(0.25) fibers

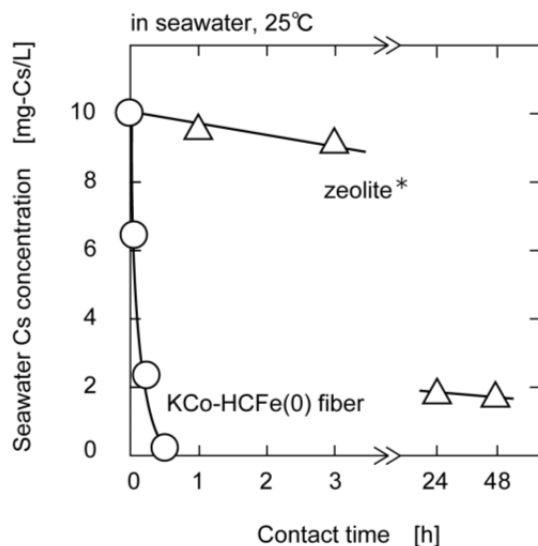


Fig. 6. Time course of seawater cesium concentration in batch mode (*: ref. 19)

材として用いて放射線グラフト重合法を適用し、作製したキレート繊維でも、従来のキレート樹脂ビーズに比較して高速にホウ素を吸着除去できる。

3.3 セシウムの吸着等温線

DMAEMA-KCo-HCFE(0)繊維の海水中のセシウムに対する吸着等温線を Figs. 7(a)および(b)に示す。横軸および縦軸は、それぞれ平衡濃度および平衡吸着量である。DMAEMA-KCo-HCFE(0)繊維は、海水中のセシウム濃度 1 mg-Cs/L での平衡吸着量は 21 mg-Cs/g-dry であった。セシウムを約 21,000 倍濃縮できたことになる。

DMAEMA-KCo-HCFE(0) 繊維の吸着等温線は、Langmuir 式に整理すると、次式で表わされる。

$$q = \frac{0.48 \times 83C}{1 + 0.48C} \quad (1)$$

ここで、 C および q は、それぞれ海水中のセシウム濃度 [mg-Cs/L] およびその濃度に対する吸着繊維のセシウム平衡吸着量 [mg-Cs/g-dry] である。得られた吸着繊維のセシウム飽和吸着量 83 mg-Cs/g-dry を担持量 25% で割って、不溶性フェロシアン化コバルトのセシウム飽和吸着量に換算すると 330 g-Cs/g (2.5 mmol-Cs/g) となった。この値は、Mimura *et al.*⁷⁾ によって 0.1 M NaCl 中 (25°C) での不溶性フェロシアン化ニッケルのセシウム飽和吸着量と報告された値 (2.57 mmol-Cs/g) に近い。

4. 結論

放射線グラフト重合法を適用して、ボビンの形状をしたナイロン繊維を基材として用いて、アニオン交換基をもつビニルモノマー (ジメチルアミノエチルメタクリレート, DMAEMA) をグラフト重合した。その後、フェロシアン化イオンを吸着させた後、塩化コバルト溶液と接触させて繊維表面に不溶性フェロシアン化コバルトを担持させた。得られた不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維 (ハイブリッド繊維) を熱分析して、セシウム吸着後に繊維を焼却して、減容させる可能性とシアン化水素の発生の有無を調べた。また、海水中でセシウムの吸着速度と吸着等温線を測定した。その結果、次の結論を得た。

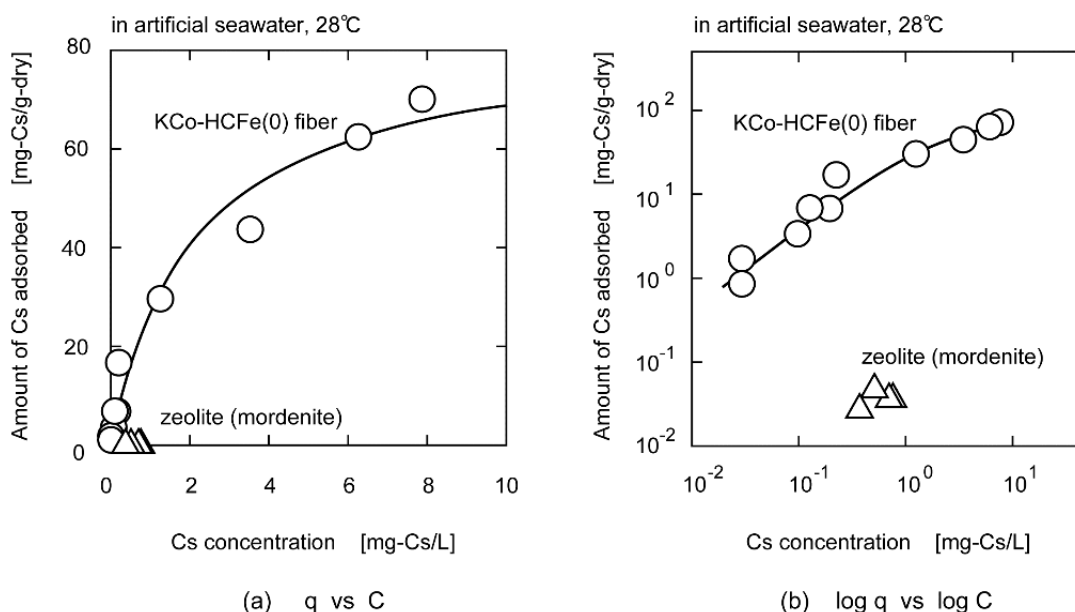


Fig. 7. Adsorption isotherms of KCo-HCFE(0) fiber and zeolite for cesium in seawater

(1) ナイロン繊維および DMAEMA 重合繊維は、500°C までにすべて燃焼できた。

(2) ハイブリッド繊維は、ゼオライトに比べて、海水中から高速でセシウムを除去できた。

(3) 海水中のセシウム濃度 0.1~30 mg-Cs/L の範囲で、吸着等温線は Langmuir 式で整理できた。

本研究によってセシウム除去用吸着繊維を量産できるようになったので、用途に合わせて、組ひも、シート、ワインドフィルタといった形状の吸着材を作製できる。

謝 辞

海水を採取し、提供して下さった財団法人塩事業センター海水総合研究所の吉川直人氏に感謝いたします。本研究は、公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団から研究助成を受けました。

References

- (1) A. Dyer, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, Bath Press Ltd., Bath, Avon, UK, 1988
- (2) J. Lehto, R. Harjula, J. Wallace, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **111**, 297-304 (1987).
- (3) K. Tanihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, **153**, 399-408 (1991).
- (4) K. Tanihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **173**, 37-45 (1993).
- (5) K. Tanihara, K. Nishikubo, *Reports of the Kyushu National Industrial Research Institute*, **51**, 3191-3195 (1993).
- (6) K. Tanihara, *Reports of the Kyushu National Industrial Research Institute*, **56**, 3463-3469 (1996).
- (7) H. Mimura, J. Lehto, R. Harjura, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **34**, 484-489 (1997).
- (8) K. Watari, M. Izawa, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2**, 321-322 (1965).
- (9) K. Watari, K. Imai, M. Izawa, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **5**, 309-312 (1968).
- (10) K. Tanihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, **201**, 509-519 (1995).
- (11) K. Tanihara, *Nippon Kagaku Kaishi*, (9), 835-841 (1996).
- (12) T. P. Valsala, A. Joseph, J. G. Sha, K. Raj, V. Venugopal, *J. Nucl. Mater.*, **384**, 146-152 (2009).
- (13) T. P. Valsala, S. C. Roy, J. G. Shah, J. Gabriel, K. Raj, V. Venugopal, *J. Hazard. Mater.*, **166**, 1148-1153 (2009).
- (14) K. Tanihara, *Reports of the Kyushu National Industrial Research Institute*, No. 61, 23-28 (1998).
- (15) H. Mimura, M. Kimura, K. Akiba, Y. Onodera, *Solvent*

- Extr. Ion Exch.*, **17**, 403-417 (1999).
- (16) H. Mimura, M. Kimura, K. Akiba, Y. Onodera, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **36**, 307-310 (1999).
- (17) R. Ishihara, K. Fujiwara, T. Harayama, Y. Okamura, S. Uchiyama, M. Sugiyama, T. Someya, W. Amakai, S. Umino, T. Ono, A. Nide, Y. Hirayama, T. Baba, T. Kojima, D. Umeno, K. Saito, S. Asai, T. Sugo, *J. Nucl. Sci Technol.*, **48**, 1281-1284 (2011).
- (18) K. Saito and T. Sugo, *Delicious Recipe for Graft Polymerization*, Maruzen, Tokyo (2008).
- (19) Japan Atomic Energy Society, "Fundamental data for processing contaminated water at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant", (2011).
- (20) K. Ikeda, D. Umeno, K. Saito, F. Koide, E. Miyata, T. Sugo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 5727-5732 (2011).

Preparation of Adsorptive Fibers for Removal of Radioactive Cesium from Seawater

Kyoichi SAITO

Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Chiba University

Summary

We prepared a potassium cobalt hexacyanoferrate-impregnated fiber that can remove radioactive cesium from seawater at a high rate in various contact modes. First, an anion-exchange-group-containing vinyl monomer (dimethylaminoethyl methacrylate, DMAEMA) was graft-polymerized onto a γ -ray-irradiated 6-nylon fiber. Second, hexacyanoferrate ions were adsorbed onto the DMAEMA-grafted fiber. Third, potassium cobalt hexacyanoferrate was impregnated onto the fiber by precipitating hexacyanoferrate ions with cobalt ions. Approximately 100 kg of the cesium-adsorptive fiber in wound form was produced per batch using a pilot-scale reactor. At a mass ratio of seawater to fiber of 100 by batch contact, cesium concentration decreased from 10 mg-Cs/L to less than the detection limit (0.2 mg-Cs/L) within 30 min. The adsorption isotherm was correlated by a Langmuir-type equation, which gives a concentration factor of 12,000 at a seawater Cs concentration of 10 mg-Cs/L. In addition, the potassium cobalt hexacyanoferrate-impregnated fiber was made combustible at 500°C in air without emitting hydrogen cyanide to reduce the volume of the fiber.