海水から放射性セシウムを除去するための フェロシアン化金属微粒子担持吸着繊維での担持メカニズムの解明

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 2011 年 3 月 11 日に起きた東日本大震災に伴って、東京電力福島第一原子力発電所でメルトダウンが起きた。 その後、Cs-137やSr-90といった放射性物質が放出され、その一部が河川、湖沼水、あるいは海水といった地表水に溶け 込んだ。水中でセシウムはセシウムイオン Cs⁺の形態で溶存している。除染作業によって発生する Cs-137を含んだ汚染水 はタンクに貯留されている。水中に溶存するセシウムを除去するためのセシウム吸着材には、(1)極低濃度のセシウムイオ ンを吸着できること、(2)吸着材の取り扱いが容易であること、および(3)放射性セシウム吸着済み吸着材を減容できること が求められる。

本研究グループは、Cs の高速除去をめざし、放射線グラフト重合法を適用して、不溶性フェロシアン化コバルト微粒子 (Co-FC)担持繊維を開発し、市販の吸着材と比較して、Cs を高速吸着できることを実証してきた。本研究では、Co-FC の 繊維への担持の仕組みを解明した。不溶性フェロシアン化金属を担体へ担持する研究は多くあるが、その担持の仕組み を解明した研究はない。

Co-FC 担持繊維を3 つの工程を経て作製した。まず、ナイロン繊維に放射線グラフト重合法を適用してアニオン交換繊維を作製した。つぎに、アニオン交換繊維を K₄[Fe(CN)₆] 溶液、CoCl₂ 溶液の順に浸漬し、Co-FC を担持させた。CoCl₂ 溶液浸漬前後の Co を定量し、繊維に吸着していた[Fe(CN)₆]⁴ が Co-FC に転化した割合を算出した。また、走査型電子 顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置を使って、アニオン交換繊維、[Fe(CN)₆]⁴吸着後の繊維、および Co-FC 担持繊維の繊維断面方向での Cl、Fe および Co 元素分布を測定した。

まず、 $[Fe(CN)_6]^4$ はアニオン交換繊維内部まで吸着した。つぎに、繊維周縁部の $[Fe(CN)_6]^4$ から CIとイオン交換し、その $[Fe(CN)_6]^4$ は Co²⁺と沈殿反応を起こして繊維周縁部で Co-FC を形成した。さらに、繊維内部に吸着している $[Fe(CN)_6]^4$ も CIとイオン交換し、繊維内部ではなく、繊維周縁部で Co²⁺と沈殿を形成した。初めに吸着していたすべての $[Fe(CN)_6]^4$ が繊維周縁部に担持されることを明らかにした。

アニオン交換基をもつグラフト鎖を付与した繊維へ、不溶性フェロシアン化コバルトの微結晶が担持される仕組みを定量 化できた。こうした成果は、不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維のセシウム除去性能の向上や再現性の高い吸着作製 法の確立に役立つ。

1. 緒 言

2011年3月11日の東日本大震災に伴って、東京電力 福島第一原子力発電所のメルトダウン事故が起きた。そ の後、Cs-137やSr-90といった放射性物質が放出され、そ の一部が河川、湖沼水、あるいは海水といった地表水に 溶け込んだ。水中でセシウムはセシウムイオン Cs⁺の形態 で溶存している。除染作業によって発生する Cs-137 を含 んだ汚染水はタンクに貯留されている。水中に溶存する セシウムを除去するためのセシウム吸着材には、(1)極低 濃度のセシウムイオンを吸着できること、(2)吸着材の取り 扱いが容易であること、および(3)大量の放射性セシウム 吸着済み吸着材を減容できることが求められる。 本研究グループは、さまざまな形状の吸着材に成型で きるセシウム除去用繊維状吸着材を2011年に提案した¹⁾。 6-ナイロン繊維を出発材料にして、放射線グラフト重合法 を適用し、セシウムを選択的に吸着する不溶性フェロシア ン化コバルト²⁻⁶⁾を担持したセシウム除去用の吸着繊維を 作製した。フェロシアン化コバルト担持繊維を、ワインドフ ィルタに成型してポンプを使って汚染水を流通させる、あ るいは組み紐に成型して汚染水に投入して所定時間後に それを容易に回収するなど自在に形を変えて使用でき る。

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。アニオン交換基として第四級アンモニウム 塩基を有するビニルモノマーをグラフト重合して、6-ナイロ ン繊維をアニオン交換繊維に変えた(Fig. 1(1))。つぎに、 フェロシアン化物イオン([Fe(CN)]6⁴)をアニオン交換繊維 にイオン交換吸着させた後(Fig. 1(2))、塩化コバルト (CoCl₂)との沈殿生成によって不溶性フェロシアン化コバ ルト(Co₂[Fe(CN)6])を繊維に担持した(Fig. 1(3))。フェロ シアン化コバルトの結晶は、体心立方構造で、格子内の コバルトイオンがセシウムイオンとイオン交換することによ ってセシウムイオンを除去できる。これまで、アニオン繊維 への不溶性フェロシアン化コバルトの担持量や吸着繊維 のセシウム除去速度を調べてきた^{7,8)}。しかしながら、不溶 化フェロシアン化コバルトのアニオン繊維への担持の仕組 みについては未解明である。他の担体への不溶性フェロ シアン化物の担持の仕組みについて、先行研究にも言及 はない。



Fig. 1. フェロシアン化コバルト担持繊維の作製経路

不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維のセシウム除去 性能の向上のため、そして再現性の高い作製法の確立の ため、不溶性フェロシアン化コバルトのアニオン交換繊維 への担持の仕組みを解明することが必要である。本研究 の目的は、アニオン交換基をもつグラフト鎖を付与した繊 維へ、不溶性フェロシアン化コバルトの微結晶が担持され る仕組みを定量的に明らかにすることである。

2.実験

2.1 基材

基材として 6-ナイロン製の繊維(平均直径 40 μm, 東レ (株製)を用いた。放射線グラフト重合法を適用し、ビニル ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド(VBTAC)および N-ビニルピロリドン(NVP)を、6-ナイロン繊維に共グラフト 重合した繊維(アニオン交換繊維)が、(株環境浄化研究所 から提供された。このアニオン交換繊維のグラフト率およ びアニオン交換基密度は、それぞれ式(1)および(2)によ って定義され、31%および 0.61 mmol/g に設定した。

グラフト率 [%] =100(グラフト鎖の重量)/(ナイロン繊維の重量) (1)

アニオン交換基密度 [mmol/g] =(アニオン交換基のモ ル数)/(アニオン交換繊維の重量) (2)

2.2 フェロシアン化物イオンのアニオン交換繊維への 吸着

アニオン交換繊維を 1.4~14 mM K₄[Fe(CN)]₆ 溶液に 30 分浸漬し、[Fe(CN)₆]⁴を吸着させた。得られた繊維を [Fe(CN)₆]⁴(x)吸着繊維と呼ぶ。x は K₄[Fe(CN)]₆濃度であ る。誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)を使 って、残存溶液中の Fe を定量し、Fe の減少量からアニオ ン交換繊維への吸着した[Fe(CN)₆]⁴量を算出した。アニ オン交換繊維のアニオン交換基に対して吸着した [Fe(CN)₆]⁴のモル比を、式(3)によって定義し、算出した。

[Fe(CN)₆]⁴吸着モル比 [-] =(アニオン交換繊維へ吸着 した[Fe(CN)₆]⁴のモル数)/(アニオン交換繊維中のアニ オン交換基のモル数) (3)

2.3 アニオン交換繊維への不溶化フェロシアン化コバ ルト担持

[Fe(CN)₆]⁴(10)吸着繊維を 62.5~250 mM CoCl₂ 溶液 (CF濃度 125~500 mM)に浸漬した。フェロシアン化コバ ルト(Co₂[Fe(CN)₆] 以下, Co-FC)が生成し、繊維上に担 持された。得られた繊維を Co-FC(x,y)担持繊維と呼ぶ。 なお、y は CoCl₂濃度である。ICP-AES を使って、繊維浸 漬後の溶液中のFeを定量し、溶液中に[Fe(CN)₆]⁴が溶出 していないことを確認した。また、繊維浸漬後の溶液中の Coを定量した。[Fe(CN)₆]⁴および Co²⁺は、Co₂[Fe(CN)₆]と して沈殿生成するとし、Co の減少量からアニオン交換繊 維に吸着していた[Fe(CN)₆]⁴が Co-FC へ転換した量(転 換[Fe(CN)₆]⁴量)を算出した。ここで、アニオン交換繊維 に吸着していた[Fe(CN)₆]⁴量に対する、転換[Fe(CN)₆]⁴ 量の比率を[Fe(CN)₆]⁴転換率として式(4)によって定義し、 算出した。また、Co-FC 担持繊維に対する Co-FC の重量 割合を担持率として式(5)によって定義し、算出した。

[Fe(CN)₆]⁴転換率 [%] =100 (Co₂[Fe(CN)₆] に転換した[Fe(CN)₆]⁴のモル数)/(アニオン交換繊維へ吸着していた[Fe(CN)₆]⁴のモル数)

担持率 [%] = 100(Co-FCの重量)/(Co-FC 担持繊維の重量) (5)

2.4 繊維断面の元素分布の測定

アニオン交換繊維、[Fe(CN)₆]⁴(10)吸着繊維、および Co-FC(10, 250) 担持繊維を細かく裁断し、それぞれの繊 維断面方向の Cl、Fe、および Co 分布を走査型電子顕微 鏡およびエネルギー分散分光器(SEM-EDS)を使って測 定した。

2.5 繊維の含水率の測定

ナイロン繊維, アニオン交換繊維、 $[Fe(CN)_6]^4(10)$ 吸着 繊維、Co-FC(10,250)担持繊維、および 10 mM K₄ $[Fe(CN)_6]$ 溶液、500 mM KCl 溶液の順に浸漬させた繊 維(K-FC 繊維)をそれぞれ純水に浸漬させた。アニオン 交換繊維の乾燥重量(W_{dry})に対する各繊維の湿潤重量 (W_{wet})の比率を、各繊維の含水率としてを式(6)に定義し 算出した。また、ナイロン繊維の含水率を算出する場合は、 乾燥重量に W_{dry} を用いず、ナイロン繊維の乾燥重量を用 いた。

含水率 [%] =
$$100(W_{wet} - W_{dry})/W_{dry}$$
 (6)

3. 結果

3.1 アニオン交換繊維へのフェロシアン化物イオンの 吸着

アニオン交換繊維への[Fe(CN)₆]⁴吸着モル比および K₄[Fe(CN)₆]濃度の関係を Fig. 2 に示す。K₄[Fe(CN)₆]濃 度の増加に伴い、[Fe(CN)₆]⁴吸着モル比は増加し、 [Fe(CN)₆]⁴吸着モル比の最終値は 0.33 となった。 [Fe(CN)₆]⁴およびアニオン交換基は、1:3 で結合している ことがわかった。[Fe(CN)₆]⁴交換反応前後で溶液中の K⁺ が減少していないことから、交換反応には H⁺が関与して いると考えられる。

3.2 不溶性フェロシアン化コバルトの沈殿生成速度

 $[Fe(CN)_6]^4$ 吸着後のアニオン交換繊維を各濃度の CoCl₂溶液に浸漬したときの、 $[Fe(CN)_6]^4$ 転換率の経時変 化を Fig. 3 に示す。CoCl₂ 62.5、125、および 250 mM(Cl 濃度 125, 250, および 500)のとき、それぞれ 0.5、5 およ び 24 時間で $[Fe(CN)_6]^4$ 転換率はほぼ 100%となった。 $[Fe(CN)_6]^4$ 転換率の増加速度は、CoCl₂ 濃度に依存した。 しかしながら、最終的に $[Fe(CN)_6]^4$ 交換率は、CoCl₂ 濃度 に依存せず、100%に達した。アニオン交換繊維に吸着し ていた $[Fe(CN)_6]^4$ はすべて、Co₂ $[Fe(CN)_6]$ へ転換できるこ とがわかった。

作製した Co-FC (10, 250) 担持繊維の担持率は 6.6%で あった。アニオン交換繊維に吸着していた[Fe(CN)₆]⁴が すべて Co-FC に転換し、繊維上に担持される場合、アニ オン交換繊維に吸着していた[Fe(CN)₆]⁴量から理論的に Co-FC 量を算出できる。その理論担持率は、 6.8%である。 担持率が理論担持率とほぼ一致し、重量変化率からもア ニオン交換繊維に吸着していた[Fe(CN)₆]⁴はすべて、 Co₂[Fe(CN)₆]へ転換したといえる。

3.3 繊維断面の元素分布

アニオン交換繊維、[Fe(CN)₆]⁴(10)吸着繊維、および Co-FC(10, 250) 担持繊維の Cl、Fe、および Co 元素分布 を Fig. 4 に示す。 アニオン交換繊維には、 アニオン交換繊 維内部にまで Cl が分布していた。 したがって、 アニオン交 換モノマーが繊維内部まで共グラフト重合していることが わかった。また、[Fe(CN)₆]⁴ (10) 吸着繊維には、アニオン 交換繊維内部にまで Fe が分布していた。2つの繊維の結 果から、[Fe(CN)₆]⁴が CIとイオン交換反応し、繊維内部に まで吸着していることがわかった。

Co-FC(10, 250) 担持繊維断面方向の Cl、Fe、および Co元素分布では、Fe および Co が繊維周縁部に存在し、 Cl は繊維全体に存在した。したがって、アニオン交換繊 維全体に吸着していた[Fe(CN)₆]⁴は、Co²⁺と繊維周縁部



Fig. 2. [Fe(CN)₆]⁴吸着モル比の K₄[Fe(CN)₆]濃度依存性



Fig. 3. アニオン交換繊維に吸着した[Fe(CN)₆]⁴のフェロシアン化コバルトへの転換率の経時変化



Fig. 4. さまざまな繊維断面方向での塩素,鉄,およびコバルト元素分布

で沈殿生成反応し、担持されることがわかった。また、繊維内部のアニオン交換基に Cl が吸着することがわかった。

3.4 繊維の含水率

さまざまな繊維の含水率を Fig. 5 に示す。含水率は、ア ニオン交換繊維、K-FC 繊維、Co-FC(10,250) 担持繊維、 [Fe(CN)₆]⁴(10) 吸着繊維、およびナイロン繊維の順に低 い値となった。したがって、ナイロン繊維に VBTAC および NVP を共グラフト重合すると含有できる水が増加すること がわかった。K-FC 繊維には、[Fe(CN)₆]⁴および CFが吸着 している。アニオン交換基の対イオンを変化させると含水 率が変化することがわかった。



Fig. 5. さまざまな繊維の含水率の違い *:[Fe(CN)₆]⁴ (10) 吸着繊維を KCl 500 mM, 浸漬時間 40 min

4.考察

4.1 アニオン交換繊維へのフェロシアン化コバルト担持 メカニズム

繊維断面方向から見た、Co-FC が繊維に担持されるま での仕組みを Fig. 6 に示す。ナイロン繊維への共グラフト 重合から、フェロシアン化コバルト担持までの流れを3段 階に分け、以下に示す。

4.1.1 ナイロン繊維への共グラフト重合

ナイロン繊維にVBTAC およびNVPを共グラフト重合す ると、グラフト鎖は繊維内部まで付与される(Fig. 4)。また、 アニオン交換繊維の含水率は、ナイロン繊維のそれと比 較して高い値となった(Fig. 5)。これは、グラフト鎖付与に よって、グラフト鎖のアニオン交換基の水和水が増加する ためと考えられる。

4.1.2 アニオン交換繊維への[Fe(CN)₆]⁴⁻吸着

アニオン交換繊維を K_4 [Fe(CN)₆]溶液に浸漬すると、 [Fe(CN)₆]⁴はアニオン交換基に吸着している CIとイオン 交換し、アニオン交換繊維内部まで均一に吸着する(Fig. 4)(式(7))。

$$[Fe(CN)_6]^{4} + fiber-Cl \rightarrow (fiber)_4 - [Fe(CN)_6] + 4Cl^{-}$$
(7)

 $[Fe(CN)_6]^4(10)$ 吸着繊維およびアニオン交換繊維の含 水率から、アニオン交換繊維に $[Fe(CN)_6]^4$ を吸着させると、 アニオン交換基の対イオンが 1 価の CIから 4 価の $[Fe(CN)_6]^4$ に変化し、グラフト鎖が収縮していると考えられ る。

4.1.3 [Fe(CN)₆]⁴⁻および Co²⁺との沈殿生成反応

CoCl₂溶液に浸漬すると、まず液中の CIが[Fe(CN)₆]⁴ とイオン交換反応し、アニオン交換基から放出される(式 (8))。

 $(\text{fiber})_4$ - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^4$ + $4\text{Cl} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^4$ +fiber-Cl (8)



Fig. 6. アニオン交換繊維へのフェロシアン化コバルト担持メカニズム

放出された[Fe(CN)₆]⁴は Co²⁺と沈殿生成反応し(式 (9))、生成した Co-FC は繊維周縁部に担持される。 Co-FC の溶解度積(-logK_{so})は 14.7 であり⁹⁾、沈殿生成し やすい。沈殿生成反応によって、溶液中の[Fe(CN)₆]⁴濃 度が減少すると[Fe(CN)₆]⁴および CI⁻とのイオン交換反応 (式(8))が右へ進行し、さらに Co-FC が生成する。最終的 に繊維に吸着していた[Fe(CN)₆]⁴はすべて Co²⁺と沈殿生 成反応し、アニオン交換繊維の周縁部に担持される。

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2Co^{2+} \rightarrow Co_2[Fe(CN)_6]$$
(9)

Co-FC(10, 250) 担持繊維の、アニオン交換基に吸着し ていた[Fe(CN)₆]⁴が Co との沈殿生成反応に消費され、ア ニオン交換基の対イオンは CI にかわるため、水和水が増 加すると考えられる。しかしながら、Co-FC 担持繊維はもと のアニオン交換繊維と含水率は一致しなかった(Fig. 5)。 これは、生成された Co-FC がグラフト鎖の膨潤を妨げてい ると考えられる。

4.2 グラフト鎖および Co-FC との相互作用

Co-FC がアニオン交換繊維に担持できる理由を考察 する。アニオン交換繊維および Co-FC 担持繊維の含水率 の変化から、Co-FC は、グラフト鎖を巻き込みながら沈殿 生成すると考えられる。また、Co-FC のゼータ電位は-3.4 mV であり¹⁰⁾、アニオン交換繊維(VBTAC:NVP = 90:10) のゼータ電位は+63.2 mV である¹¹⁾。Co-FC は巻き込み に加え、アニオン交換繊維と静電相互作用によって吸着 していると考えられる(**Fig. 7**)。

5. 結 言

水中からセシウムイオンを除去するための吸着材として、 放射線グラフト重合法を適用して、フェロシアン化コバルト 担持繊維を作製してきた。本研究では、アニオン交換基 をもつグラフト鎖へのフェロシアン化コバルトの担持の仕 組みを明らかにした。次の結論を得た。

- (1)フェロシアン化イオンは、アニオン交換繊維の断面方 向に均一に、第四級アンモニウム塩基に対してモル 比1:3 で吸着した。
- (2)塩化コバルトと塩化カリウムの水溶液に、フェロシアン 化物イオンを吸着して繊維を浸漬し比較したところ、 塩化カリウムでは吸着していたフェロシアン化物イオン の一部が塩素イオンによってイオン交換されたのに対 して、塩化コバルトではフェロシアン化物イオンが塩素 イオンによって追い出されて、コバルトイオンとの沈殿 生成に消費された。
- (3) 液中に漏れ出すことなく、繊維の外周縁部に担持された。 担持率は 6.6%であった。



Fig. 7. フェロシアン化コバルト微粒子担持イメージ

引用文献

- 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, and T. Sugo, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 48, 1281-1284(2011).
- [2] H. Mimura, J. Lehto, and R. Harjula, J. Nucl. Sci. Technol., 34, 484-489(1997).
 [3] 谷原紘一, 日本化学 会誌, 9, 835-841(1996).
- [4] J. Lehto, A. Paajanen, and R. Harjula, *J.Radioanal. Nucl. Chem.* Letters, 164, 39-46(1992).
- [5] W. E. Prout, E. R. Russell, and H. J. Groh, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 473-479(1965).
- [6] V. V. Milyutin, V. M. Gelis, V. G. Klindukhov, and A. V.

Obruchikov, Radiochem., 46, 479-480(2004).

- [7] Y. Okamura, K. Fujiwara, N. Iijima, T. Syoda, K. Suzuki, T. Sugo, T. Shimidu, R. Itagaki, A. Takahashi, T. Ono, T. Kikuchi, T. Someya, R. Ishihara, T. Kojima, D. Umeno, K. Saito, *J. Ion Exchange*, 24, 8-13(2013).
- [8] Y. Hirayama, Y. Okamura, K. Fujiwara, T. Sugo, D. Umeno, K. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **39**, 28-32(2013).
- [9] L. G. Silen, Stability constants of metal-ion complexes, The Chemical Society, London, UK, 101-102(1964).
- [10] V. Avramenko, S. Bratskaya, V. Zheleznov, I. Sheveleva, O. Voitenko, and V. Sergienko, *J. Hazard. Mater.*, **186**, 1343-1350(2011).
- [11] 株式会社荏原製作所,花粉吸着材,特開 2004-204401(2004).

No. 1303

Impregnation of Insoluble Cobalt Ferrocyanide onto Anion-Exchange Graft Chain Appended to Nylon Fiber

Kyoichi Saito

Chiba University

Summary

Radioactive substances such as cesium-137 and strontium-90 were released to the environment by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant of TEPCO, which was damaged by the East Japan Earthquake with a magnitude of 9.0. Some of the cesium-137 and strontium-90 were transported into the surface water such as rivers, lakes, and seawater, to be dissolved as Cs^+ or Sr^{2+} at extremely low concentrations. Water contaminated with radioactive cesium ions, which is being produced during the decontamination operation, is currently stored temporarily in tanks.

The mechanism of the impregnation of insoluble cobalt ferrocyanide onto an anion-exchange fiber was clarified. Vinyl benzyl trimethylammonium chloride and *N*-vinyl pyrrolidone were cograft-polymerized onto a 6-nylon fiber with an average diameter of 40 μ m to obtain an anion-exchange group density of 0.61 mmol/g. Ferrocyanide ions were adsorbed onto the anion-exchange fiber uniformly across the fiber. Subsequently, by immersing the fiber into cobalt chloride solution, ferrocyanide ions were quantitatively repelled by chloride ions to form a precipitate of cobalt ferrocyanide at the periphery of the fiber. No leakage of this precipitate to the external solution was detected. The impregnation percentage, defined as the mass content of the precipitate in the anion-exchange fiber, was 6.6%.