

高性能吸着繊維の利用 —海水からの放射性物質の除去—

齋藤 恭一

千葉大学大学院工学研究科 教授

1. 海水への投入と海水からの回収が簡単なのは吸着繊維

東日本大震災に伴って東京電力㈱福島第一原子力発電所(以後、東電福島第一原発)の3基の原子炉がメルトダウンを起こした。その後、東電福島第一原発では、原子炉建屋に毎日約 400 トンの地下水が流入している。現在、溶けた核燃料を循環注水冷却していて、毎日 400 トンの汚染水が発生し、それを貯留するためのタンクが増え続けている。2014 年 8 月末の時点で約 38 万トン(多核種除去設備によって処理した水の貯蔵分を除く)の汚染水が貯留され、処理を待っている。

汚染水の処理とは放射性物質を除去(除染と呼ぶ)することである。除染の方法として、沈殿(あるいは共沈)法、吸着法などがある。沈殿法を採用すると、放射性物

質を含んだスラリー(汚泥)が発生し、取扱いにくい放射性廃棄物となる。東電福島第一原発内に設置されている現行の多核種除去設備(ALPS)は、前処理として沈殿法・共沈法を採用しているので、大量のスラリー状放射性廃棄物を作り出す。こうした放射性廃棄物を減らすために、設備の改良が進められている。

東電福島第一原発の 1~4 号機取水路前エリア(図 1)の海水には、2014 年 5 月 17 日の時点でも、放射性セシウム(Cs-137)と放射性ストロンチウム(Sr-90)が告示濃度(それぞれ 90 と 30 Bq/L, 換算すると、 2.8×10^{-8} と 6.0×10^{-9} mg/L)を上回って含まれている。海水中にはもともと非放射性のセシウムとストロンチウムが、それぞれ 0.0003 および 8 mg/L の濃度で溶けている。吸着材は放射性物質と非放射性物質を識別できないため、極低濃

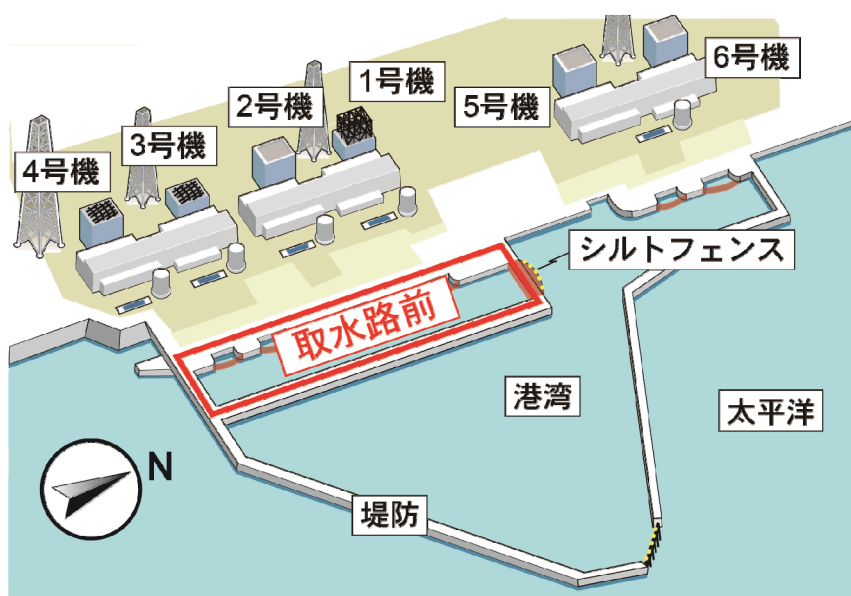


図 1 東電福島第一原発取水路前エリア

度の放射性 Cs や Sr とともに大量の非放射性 Cs や Sr を捕捉するという原理に基づいた除染となる。

汚染された海水に吸着材を投入し、放射性物質を吸着除去後に、回収して吸着材を放射性廃棄物として容器に保管する必要がある。作業従事者の被ばくを最小限に抑えるために、「投入、回収、そして保管」という一連の作業が「確実、簡単、安全」に行える吸着材が要求される。粒子やビーズの形をした従来の吸着材は、海水中へ直接投入できないので不適である。

筆者の研究グループは、東日本大震災の直後から、放射線グラフト重合法¹⁻³⁾を適用して、市販のナイロン繊維を出発材料に採用して不溶性フェロシアン化コバルトを繊維の表面に固定(担持)する作製経路を探索してきた⁴⁻⁸⁾。さらに、除染現場で「投入、回収、保管」がしやすい繊維集合体としてワインドフィルタや組み紐を、(株)環境浄化研究所(群馬県高崎市)と協力し、開発してきた⁹⁻¹²⁾。このワインドフィルタは、現行の多核種除去設備を改良した『高性能』多核種除去設備に採用されている。また、組み紐は原発取水路前エリア内の海水の除染に実証試験される予定である(図2)。

ここでは、東電福島第一原発での汚染水処理に向けて開発してきた不溶性フェロシアン化コバルト担持吸着繊維の作製方法、その担持構造、セシウム除去性能、そして量産装置について紹介する。

2. セシウム除去のために吸着繊維を作った

水中からセシウムを除去できる物質として不溶性フェロシアン化金属が知られている¹³⁾。ここで、金属はコバルト、ニッケル、鉄、あるいは銅である。フェロシアン化カリウム($K_4[Fe(CN)_6]$)水溶液に、塩化コバルト($CoCl_2$)水溶液を添加すると、フェロシアン化コバルトの難溶性沈殿を得ることができる。沈殿を手ですくい取っても指の間からすり抜けるほどに沈殿は微粉末である。そのままではセシウム除去用吸着材としては使いにくいので、支持体(担体)に固定(担持)して用いることが提案されてきた。例えば、Watari & Izawa¹⁴⁾は1965年にアニオン交換樹脂ビーズを担体に用いて不溶性フェロシアン化銅を担持して水、塩酸、硝酸、および海水からセシウムを除去している。

東電福島第一原発での汚染水処理では、吸着材には吸着速度や吸着容量といった性能とともに「投入、回収、保管」という作業のしやすさが要求される。不溶性フェロシアン化コバルトの微結晶を載せた繊維ならこの要求を満たす。吸着繊維を直径の小さな吸着材ビーズをつなげた吸着材とみなせば、内部拡散物質移動抵抗が小さい一方で、外部表面積(接触面積)が大きくなるので、高速吸着が達成されると期待できる。さらに、吸着繊維の有利な点は、除染現場の状況を考慮して、ワインドフィルタや組み紐といった集合体を設計できる点である。

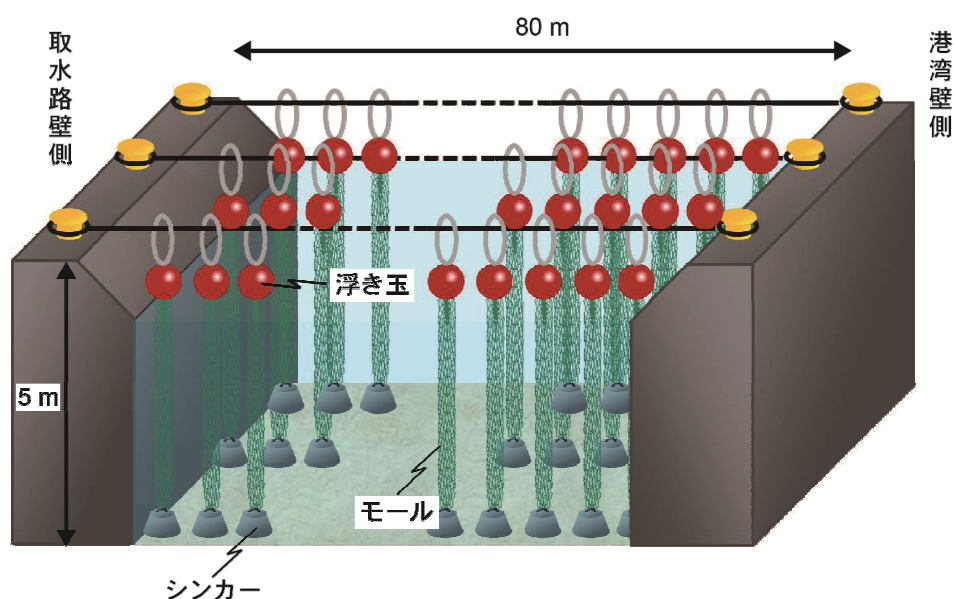


図2 東電福島第一原発取水路前エリアへの組み紐の大量投入による除染システムの一例

吸着繊維を作製するのに、放射線グラフト(接ぎ木)重合法が適している。繊維状吸着材(吸着繊維)を作りたいので、出発材料に市販の 6-ナイロン繊維(以後、ナイロン繊維)を採用した。ナイロン繊維は親水性であるし、強度もある。セシウム除去用吸着繊維の作製経路は 5 段階からなる⁸⁾(図 3)。まず、ナイロン繊維に放射線(ここでは、ガンマ線)を照射して繊維にラジカルをつくった。その後、エポキシ基をもつビニルモノマー(グリシジルメタクリレート, GMA)をグラフト重合した。つぎに GMA グラフト鎖中のエポキシ基とテトラエチレンジアミン(TEDA)との反応によってアニオン交換基を導入した。さらに、VBTAC グラフト繊維をフェロシアン化カリウム水溶液に浸して、グラフト鎖中のアニオン交換基にフェロシアン化物イオン($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)を吸着させた。最後に、その繊維を塩化コバルト水溶液に浸して、フェロシアン化物イオンとコバルトイオン(Co^{2+})との沈殿生成反応によって不溶性フェロシアン化コバルトを繊維に担持した。担持率すなわち吸着材中の不溶性フェロシアン化コバルトの重量%は 12%の範囲であった。

3. セシウムを速く、多く除去できた

不溶性フェロシアン化コバルトの微結晶が繊維表面

に担持されて液中へ欠落しない理由を考える。アニオン交換繊維にフェロシアン化物イオン($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)を吸着させて、塩化コバルト水溶液に浸すと、吸着していた $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ は塩素イオン(Cl^-)によって追い出されて液中へ一旦、溶出されるが、コバルトイオン(Co^{2+})と出会って沈殿生成反応を起こして $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ をつくる。グラフト鎖付近での核発生を経てサイズが $1 \mu\text{m}$ 程度の結晶まで成長するのだろう。

不溶性フェロシアン化コバルトの結晶の表面はマイナス電荷を帯びるので、アニオン交換基、すなわちプラス電荷の官能基をもつグラフト鎖と引き合う。結果として、グラフト鎖が結晶に絡まっていく(図 4)。この絡まり構造によって結晶は繊維から液へ欠落しない。1回目の不溶性フェロシアン化コバルト担持後に、アニオン交換基が Cl^- を吸着したままになって残るので再度 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ を吸着させたところ、1回目の担持量が多い繊維ほど、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の再吸着量が少なくなることがわかった。これは、グラフト鎖が絡まる結晶が増えていくと、それだけ絡まり構造に奪われるアニオン交換基が増えることを示している。こうした構造を形成できるのはグラフト鎖の片端が自由端でありフレキシブルなおかげである。

こうして作製した吸着繊維を使って、水中からのセシ

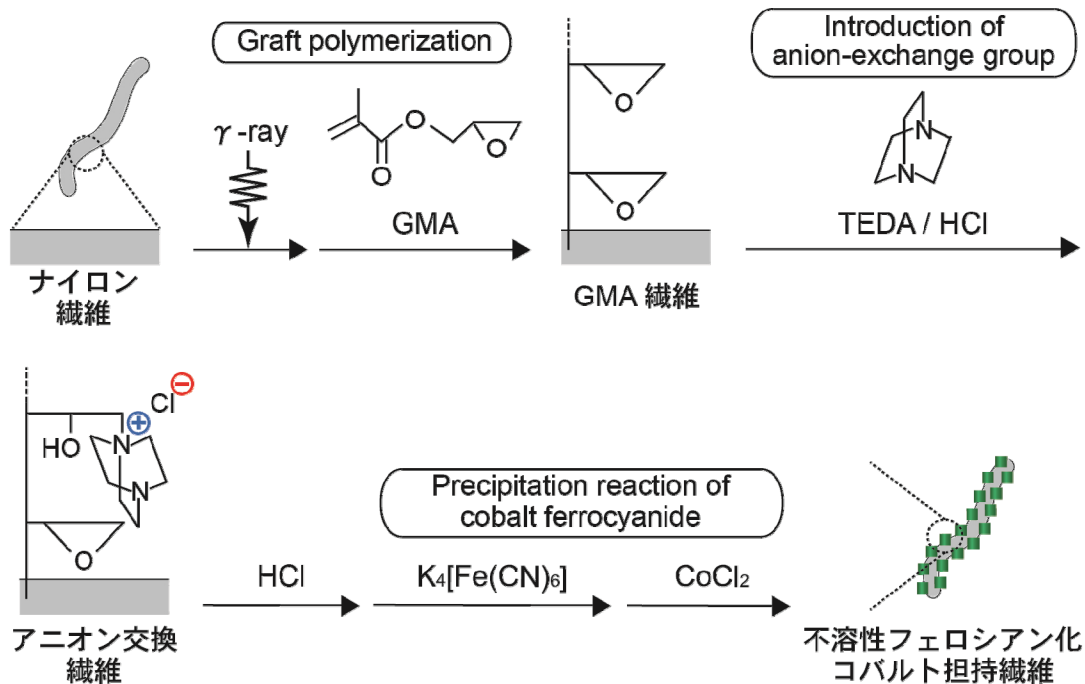


図 3 セシウム除去用吸着繊維の作製経路

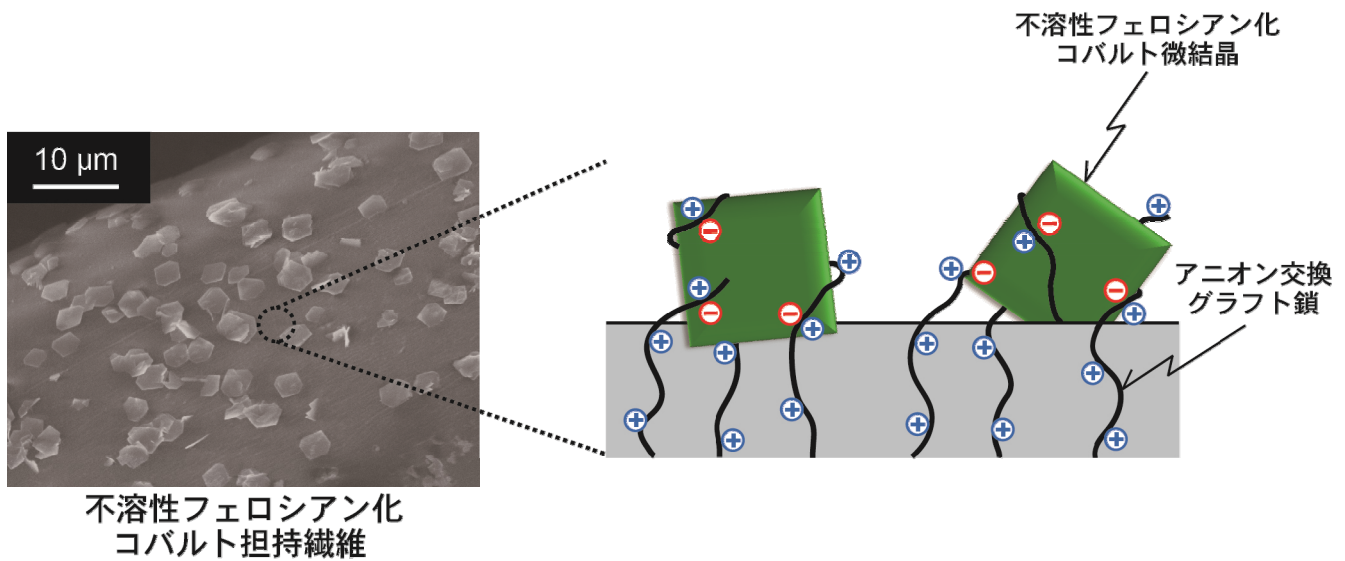


図 4 不溶性フェロシアン化コバルトのグラフト高分子鎖への担持構造

ウムの除去性能を調べた。吸着の原理から考えて、Cs-137 を使うホット試験を実施する必要はなく、非放射性 Cs を使うコールド試験でよい。吸着繊維の Cs の吸着速度と吸着容量を調べた。まず、日本原子力学会が標準法として提案した吸着速度の測定法に従った。10 mg-Cs/L の Cs 水溶液 10 mL に、0.1 g の吸着繊維を投入し振とうして、Cs 濃度を追跡した。吸着材に対する液の重量比を同一 (100) にして、ゼオライト粒子を使って同様の測定をおこなった。吸着繊維は径が小さい分、接触面積が大きく、さらに、その繊維周縁部に不溶性フェロシアン化コバルトの微結晶が担持されているので、ゼオライト粒子に比べて、海水中で Cs 濃度の減少が速かった¹¹⁾。言い換えると、吸着繊維は吸着速度が速く、有利である。

海水中の Cs 濃度とそれと平衡にあるときの吸着材中の Cs 吸着量との関係 (吸着等温線と呼ばれる) を測定した⁸⁾ (図 5)。ここでもゼオライト粒子と比較した。横軸が左にあるほど、すなわち Cs の低濃度領域で、ゼオライト粒子に比べて、フェロシアン化コバルト担持繊維は Cs を多く吸着できることが示された。海水に溶け込んだ Cs-137 濃度と、もともと海水に溶けていた非放射性 Cs の合計量は 0.0003 mg-Cs/L 程度であるから、この図からわかるように、ゼオライト粒子に比べて、吸着容量の点でも吸着繊維は有利である。

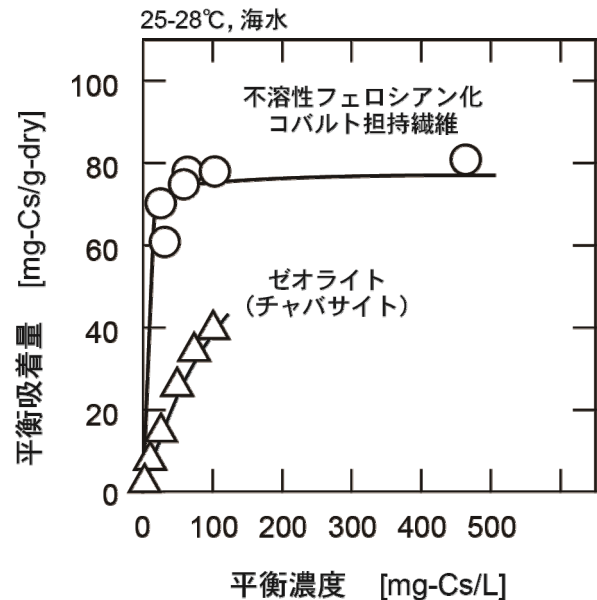


図 5 不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維の海水での吸着等温線

4. 除染現場で使えるように吸着繊維を大量に製造した

千葉大学の研究室でセシウム除去性能に優れた吸着繊維を作れたので、除染現場に持ち込んで役立つために吸着繊維を量産することにした。放射線グラフト重合法による機能性高分子材料作りを得意とする(株)環境浄化研究所が、千葉大学の処方箋を基にして量産体制の確立を急いだ。2011年9月には反応器の一回の運転で 100 kg の吸着繊維を製造できるようになった。放射

線グラフト重合法の中でも前照射法を採用し、ラジカルをつくるガンマ線照射の工程とグラフト重合の工程を分けておこなった。照射工程で作ったラジカルは低温で保存できる点が産業にとって有利であった。

吸着繊維の出発材料の形として、繊維はバラバラで扱いにくいので、繊維を芯材(直径 4 cm 程のプラスチック製の芯)に巻いた直径 15 cm 程度のポビンと呼ばれる材料(重さは約 1 kg)を採用した(図 6)。ガンマ線を照射して、ポビン全体にラジカルを均一につくった。染色装置を参考にして、ポビンの芯の空洞部を利用して反応器の底から垂直に立った穴あき棒に6個のポビンを通し

て縦に並べた仕掛けを装置内に 15 本、並置した。ポビンの内面側から外面側へとビニルモノマー液を流通させることによって、グラフト率の分布を最小限に抑えて、グラフト重合を進めることができた。染色装置で染色“ムラ”があっては困るように、グラフト重合装置でもグラフト重合“ムラ”があっては困る。一回の反応で 90 個のポビンを機能化できる。こうして製造した機能性ポビンから繊維を繰り出し、除染の場所や状況に応じて、windフィルタ、組み紐など、さまざまな形の吸着繊維の集合体を大量製造している(図 7)。

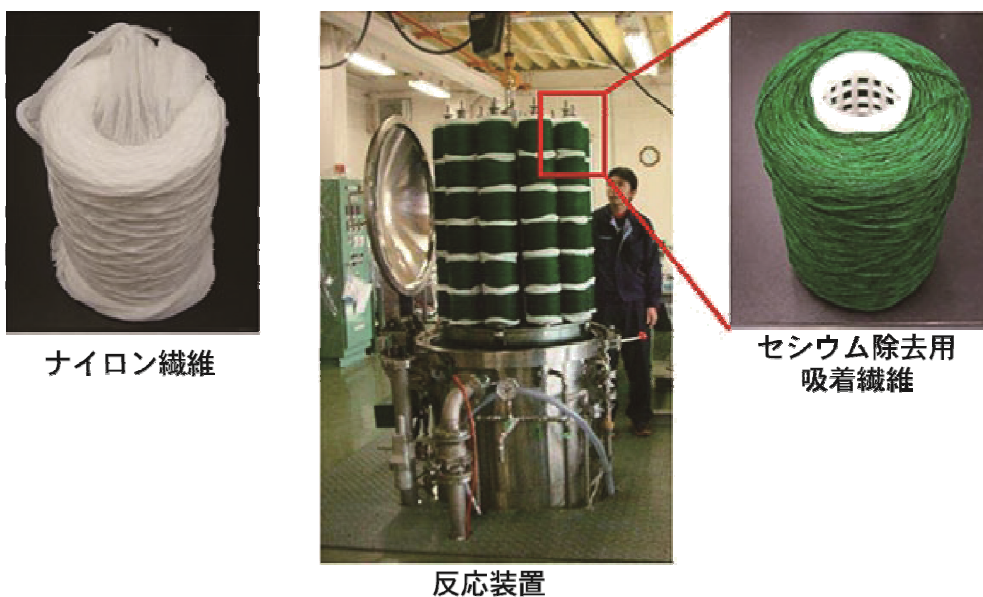


図 6 セシウム除去用吸着繊維の大量製造装置

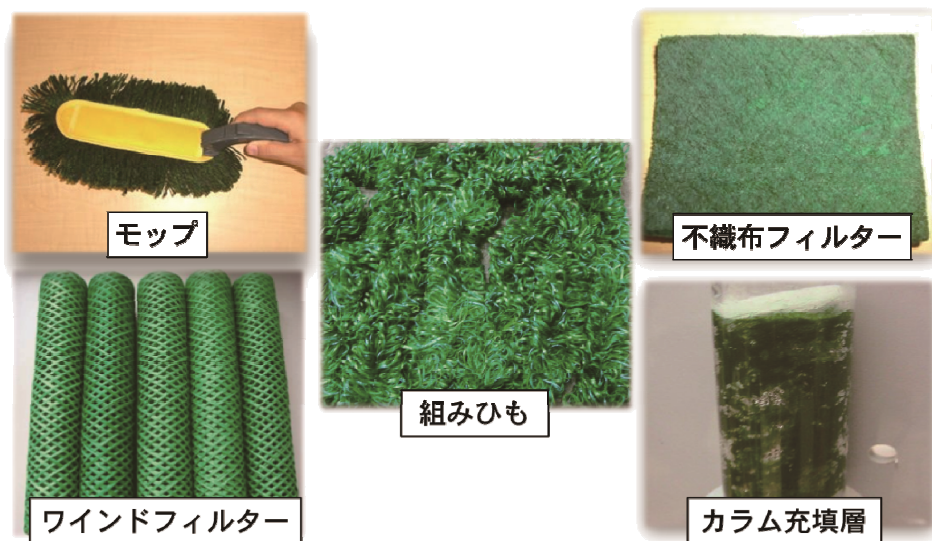


図 7 除染現場での利用のための吸着繊維集合体

5. ストロンチウムの除去はさらに難題

放射性物質(例えば, Cs-137)にとっては非放射性物質(例えば, 非放射性 Cs)が競合相手になるので、除染は難度の高い分離操作である。非放射性物質とともに放射性物質を捕捉する必要に迫られる。放射性物質の吸着では、選択性が高く、吸着容量が大きくなる化学構造として無機化合物(セシウムに対してなら不溶性フェロシアン化コバルト)を選択した。タンク内の汚染水や原発取水路前エリアの汚染された海水が除染の対象であるので、「確実、簡単、安全に、投入、回収、保管」のできる吸着材の形として繊維、さらにその集合体としてワインドフィルタや組み紐が有効である。その繊維表面に無機化合物の微結晶を水中への欠落なく担持することに筆者の研究グループは成功している。また、除染現場へすぐに供給できるように吸着繊維の量産体制を整備してきた。

放射線グラフト重合は、放射線(ガンマ線や電子線)を高分子製の出発材料(基材とも呼ぶ)に照射してつくったラジカルを開始点として高分子鎖を接ぎ木する方法である。この方法には、(1)出発材料の形や大きさ、ここではナイロン繊維のポビンを選べるという材料開発でのマクロな利点、(2)付与したグラフト鎖の片端が自由端でありフレキシブルなために結晶(ここでは、不溶性フェロシアン化コバルト)を巻き込んで安定化できるという材料開発でのミクロな利点、さらに、(3)ラジカルを保存できるため、照射工程と分離してグラフト重合の工程を大規模に実施できるという産業上の利点がある。これら3つの利点をフル活用してセシウム除去用吸着繊維が開発されてきた。今後もさまざまな除染現場に役立つように改良を進めていきたい。

水中からのストロンチウムの除去に対しても吸着繊維を開発している¹⁵⁻¹⁸⁾。海水中の放射性ストロンチウムの除染は放射性セシウムの除染よりもずっと難度が高い。それは、海水中に非放射性ストロンチウムがもともと約 8 mg/L 溶存しているうえに、ストロンチウムと同じアルカリ土類金属に属するマグネシウムやカルシウムがそれぞれ 1,400 および 400 mg/L 共存しているからである。したがって、吸着繊維には高選択性と高容量が要求される。そこで、筆者の研究グループはチタン酸ナトリウムを担持した繊維の開発に取り組んでいる。

謝 辞

研究助成をしてくださった公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団、また、海水を提供してくださった公益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御礼申し上げます。本研究の一部は科学研究費補助金により実施しました。

参考文献

- 1) 斎藤恭一, 須郷高信, 「猫とグラフト重合」, 丸善 (1996).
- 2) 斎藤恭一, 須郷高信, 「グラフト重合のおいしいレシピ」, 丸善(2008).
- 3) 斎藤恭一, 藤原邦夫, 須郷高信, 「グラフト重合による高分子吸着材革命」, 丸善(2014).
- 4) 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).
- 5) 平山雄祥, 岡村雄介, 藤原邦夫, 須郷高信, 梅野太輔, 斎藤恭一, 化学工学論文集, **39**, 28-32 (2013).
- 6) 天海亘, 杉山まい, 藤原邦夫, 須郷高信, 梅野太輔, 斎藤恭一, 日本海水学会誌, **68**, 18-24 (2014).
- 7) 天海亘, 岡村雄介, 藤原邦夫, 須郷高信, 梅野太輔, 斎藤恭一, 環境放射能除染学会, **2**, 93-99 (2014).
- 8) 後藤聖太, 天海 亘, 藤原邦夫, 須郷高信, 小島隆, 河合(野間)繁子, 梅野太輔, 斎藤恭一, 日本海水学会誌, **68**, 10月号印刷中(2014).
- 9) 斎藤恭一, 化学, **67**, 35-37 (2012).
- 10) 斎藤恭一, 日本機械学会誌, **115**, 398-399 (2012).
- 11) 岡村雄介, 藤原邦夫, 飯島直樹, 正田哲也, 鈴木晃一, 須郷高信, 清水威, 板垣龍人, 高橋淳, 小野孝之, 菊池隆, 染谷孝明, 石原量, 小島隆, 梅野太輔, 斎藤恭一, 日本イオン交換学会誌, **24**, 8-13 (2013).
- 12) 斎藤恭一, 高分子論文集, **71**, 211-222 (2014).
- 13) 三村均, 山岸功, 日本イオン交換学会誌, **23**, 6-20 (2012).

- 14) K. Watari and M. Izawa, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **2**, 321-322 (1965).
- 15) 原山貴登, 海野理, 内山翔一郎, 杉山まい, 藤原邦夫, 須郷高信, 浅井志保, 小島隆, 梅野太輔, 斎藤恭一, *日本海水学会誌*, **66**, 295-300 (2012).
- 16) 海野理, 河野通堯, 藤原邦夫, 須郷高信, 河合(野間)繁子, 梅野太輔, 斎藤恭一, *日本海水学会誌*, **68**, 89-93 (2014).
- 17) 中谷友紀, 海野理, 杉山まい, 藤原邦夫, 須郷高信, 小島隆, 梅野太輔, 斎藤恭一, *日本海水学会誌*, **68**, 196-201 (2014).
- 18) 河野通堯, 海野理, 藤原邦夫, 須郷高信, 小島隆, 梅野太輔, 斎藤恭一, *日本海水学会誌*, **68**, 258-263 (2014).

講演者略歴

1953 年生まれ。1977 年、早稲田大学理工学部応用化学科卒業。1982 年、東京大学大学院工学系研究科化学工学専攻博士課程修了。1982 年から 1994 年、東京大学工学部で助手、講師、助教授。1994 年から現在まで、千葉大学工学部で助教授、教授。

著書

専門書

- 1) 斎藤恭一, 須郷高信, 「猫とグラフト重合」, 丸善(1996).
- 2) 斎藤恭一, 須郷高信, 「グラフト重合の美味しいレシ

ピ」, 丸善(2008).

- 3) 斎藤恭一, 藤原邦夫, 須郷高信, 「グラフト重合による高分子吸着材革命」, 丸善(2014).

化学工学・分析化学

- 4) 斎藤恭一, 「道具としての微分方程式」, 講談社ブルーバックス(1994).
- 5) 斎藤恭一(文), 武曾宏幸(絵), 「なっとくする偏微分方程式」, 講談社(2005).
- 6) 斎藤恭一, 「数学で学ぶ化学工学 11 話」, 朝倉書店(2008).
- 7) 斎藤恭一(文), 武曾宏幸(絵), 「エンジニアのための化学工学入門」, 講談社サイエンティフィック(2012).
- 8) 斎藤恭一(文), 武曾宏幸(絵), 「なっとくする分析化学」, 講談社(2010).

理系英語・日本語

- 9) 斎藤恭一, 「理系英語の道は一日にしてならず」, アルク(2006).
- 10) 斎藤恭一, 「ノーベル賞級論文で学ぶ最強リーディング術」, アルク(2007).
- 11) 斎藤恭一, 「キクタンサイエンス 地球とエネルギー編」, アルク(2012).
- 12) 斎藤恭一(文), 中村鈴子(絵), 「卒論・修論を書き上げるための理系作文の六法全書」, みみずく舎(2009).
- 13) 斎藤恭一(文), 中村鈴子(絵), 「卒論・修論発表会を乗り切るための理系プレゼンの五輪書」, みみずく舎(2010).