

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289274

研究課題名(和文) グラフト鎖内での無機化合物の沈殿生成を利用する極低濃度のイオンの除去用材料の開発

研究課題名(英文) Development of adsorbents for the removal of trace amount of ions by use of precipitation of inorganic compounds in graft-chain phase

研究代表者

齋藤 恭一 (Saito, Kyoichi)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90158915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)： 研究代表者は、東京電力福島第一原子力発電所の汚染水の処理に適した吸着材の形態として繊維に着目した。市販の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、極低濃度の放射性セシウムやストロンチウムを除去するために、無機化合物(それぞれ、フェロシアン化コバルトとチタン酸ナトリウム)を担持して繊維を開発してきた。この吸着繊維の性能が認められ、現時点で、サブドレンから汲み上げた汚染水や港湾内汚染水の処理の現場への適用や試験に至っている。

研究成果の概要(英文)： We prepared novel adsorbents in a fibrous form suitable for the treatment of water contaminated with radionuclides at TEPCO Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (NPP). For the removal of radioactive cesium and strontium ions dissolved at extremely low concentrations, insoluble cobalt ferrocyanide and sodium titanate were impregnated onto a commercially available 6-nylon fiber using radiation-induced graft polymerization. High performance of the resultant fibers resulted in the practical use and preliminary test for the removal of radioactive cesium and strontium from contaminated subdrainage and contaminated seawater at the NPP.

研究分野：化学工学，吸着操作，高分子化学

キーワード：福島第一原子力発電所 汚染水 放射性物質の除去 吸着繊維 セシウム フェロシアン化コバルト  
ストロンチウム チタン酸ナトリウム

1. 研究開始当初の背景

(1) 東京電力(株)福島第一原子力発電所では、現在でもメルトダウンした核燃料(溶融燃料)の注水冷却が続いている。注水冷却に使用した水から逆浸透膜(RO)モジュールを使って淡水を製造し、注水冷却に循環使用している。研究開始当初、循環している水に、毎日300トンの地下水が山側から原子炉建屋に流入し混ざるために、ROモジュールの濃縮側から、毎日300トンの汚染水(この汚染水をRO濃縮塩水と呼ぶ)が発生していた。また、東電福島第一原発の1~4号機取水口前の海水エリア(長さ400m x 幅80m x 深さ5m)内に、原子炉建屋から漏出した汚染水の一部が流れ込んで海水が汚染されていた。さらに、原子炉建屋内の水位を調節するための建屋周囲に設置されている井戸(サブドレン)から汲み上げた水も汚染水の一つであった。

(2) RO濃縮塩水、港湾内汚染海水、あるいはサブドレン汚染水中の放射性物質を、吸着材を使って除去する作業が汚染水処理である。これら汚染水中の塩分濃度や放射性物質の組成はさまざまである。また、処理方式には、ポンプを使って吸着材充填装置に汚染水を流通させる方式と汚染水へ吸着材を直接投入後に回収する方式とがある。汚染水処理後には放射性物質を吸着した吸着材は放射性廃棄物として保管する必要があるため、減容できる吸着材であることが望ましい。

2. 研究の目的

(1) 当研究グループは、さまざまな汚染水の処理に融通がきく吸着材の形態として繊維に着目した。繊維状の吸着材(吸着繊維)は、繊維径を小さく、例えば、100μm程度にできるので接触面積が大きくなる、さらに、対象物質の繊維内部への拡散物質移動抵抗が小さくなるという理由から、観測される吸着速度(ここでは、放射性物質の除去速度)が速くなる。そのうえ、吸着繊維を、フィルターに成型して汚染水処理装置に組み込むこと、あるいは組み紐に成型して汚染水に直接投入することが可能になる。

(2) 本研究の目標は、東京電力福島第一原子力発電所に貯留されている汚染水から放射性のセシウムおよびストロンチウムのイオンを除去するための繊維状吸着材を開発することである。本研究の目的は次の3点である。セシウムおよびストロンチウムを特異的に捕捉する無機化合物(それぞれ、不溶性フェロシアン化コバルトおよびチタン酸ナトリウム)を繊維表面に析出固定すること、繊維から無機化合物の析出物が欠落しないように固定(担持)できる構造を作製し、その機構を解明すること、および汚染水処理現場へ繊維状吸着材を投入するために、その大量製造法を確立することである。

3. 研究の方法

ナイロン繊維を基材に選んで、そこに高密度に、少なくとも、ビーズ状吸着材と同程度に、さまざまな官能基を付与できることが、グラフト重合法の利点の一つである。グラフト重合法のなかでも、材料の大量製造に向いている手法は、グラフト重合の前に照射によって基材にラジカルをつくる『前照射グラフト重合法』である。セシウムおよびストロンチウムを吸着する繊維の作製経路を図1にまとめた。ナイロン繊維に放射線(実験室規模では電子線、工場規模ではガンマ線)を照射後、ビニルモノマーをグラフト重合した。その後、除去対象の放射性物質の種類に対応して、グラフト鎖(接ぎ木した高分子鎖)に化学構造(ここでは、無機化合物)を固定した。基材もグラフト鎖も高分子であるので、作製した吸着繊維を除染現場に使用して遮蔽容器に保管後、適当な時期に焼却によって減容できる点もこの材料の利点である。

4. 研究成果

(1) セシウムの除去: 多成分水溶液中からセシウムイオン Cs<sup>+</sup>を特異的に捕捉する化合物として不溶性フェロシアン化金属(K<sub>2</sub>M<sub>2-x</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], ここで、0 < x < 1)が報告されている。ここで、金属Mはコバルト、銅、鉄などである。例えば、不溶性フェロシアン化コバルトはジャングルジムのよう

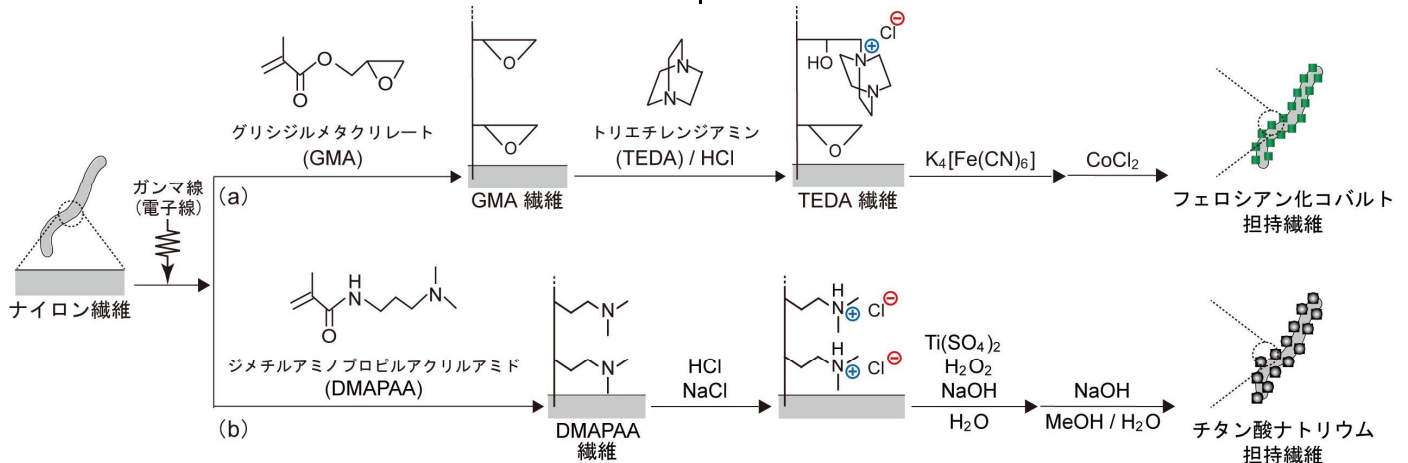
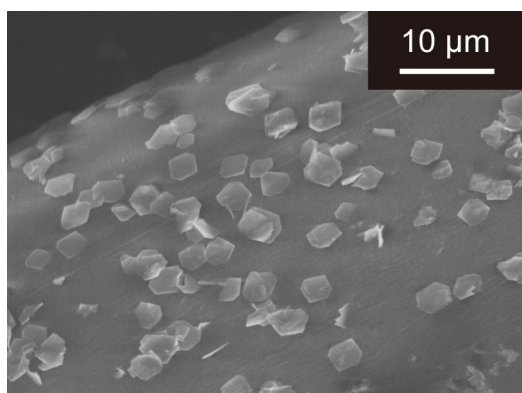


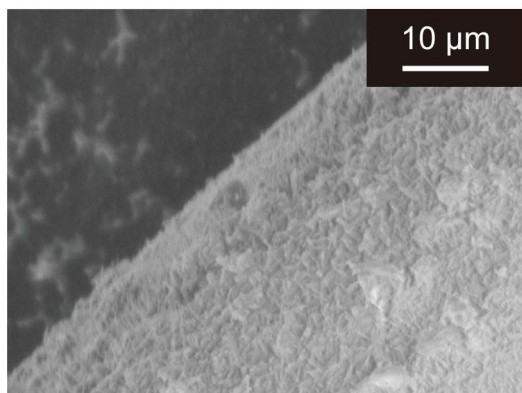
図1 セシウムおよびストロンチウム除去用吸着繊維の作製経路

結晶格子構造をもち、格子内のカリウムイオン  $K^+$  や金属イオン  $M^{2+}$  が外部液中のセシウムイオンとイオン交換する。不溶性フェロシアン化コバルトは、フェロシアン化カリウム ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) 水溶液と塩化コバルト ( $CoCl_2$ ) 水溶液とを混ぜ合わせるによってつく。フェロシアン化物イオンとコバルトイオンとの反応によって沈殿が生成する。しかしながら、得られる沈殿は微粒子状であるため吸着材として吸着操作に使うには不向きである。そこで、これまで、不溶性フェロシアン化金属は、アニオン交換樹脂ビーズ、ゼオライト、あるいはシリカゲルに担持（固定）されてきた。

(2) 不溶性フェロシアン化コバルトを担持した繊維を作製する(図1(a))のために、まず、ナイロン繊維にエポキシ基をもつビニルモノマーをグラフト重合した後、グラフト鎖のエポキシ基をアニオン交換基（プラス電荷をもつ化学構造、例えば、トリエチレンジアミン構造）に変換した。そのアニオン交換基にフェロシアン化物イオン ( $Fe(CN)_6^{4-}$ ) を吸着させた。つぎに、その繊維を塩化コバルト水溶液中に浸すと、グラフト鎖内に不溶性フェロシアン化コバルトの微粒子が担持された。得られた繊維（吸着繊維中の不溶性フェロシアン化コバルトの含有率で定義される担持率は 12%）の表面の電顕写真を図2(a)に示す。微粒子はマイナス電荷をもつので、グラ



(a) フェロシアン化コバルト担持繊維



(b) チタン酸ナトリウム担持繊維

図2 無機化合物担持繊維の表面の様子

フト鎖中のプラス電荷と多点で静電相互作用し、絡まることで繊維に安定に担持されることがわかってきた(図3)。

(3) ストロンチウムの除去：多成分水溶液中からストロンチウムイオン  $Sr^{2+}$  を特異的に捕捉する化合物の一つがチタン酸ナトリウムである。チタン酸ナトリウムの結晶中の層間に挟まれたナトリウムイオン  $Na^+$  が外部液中のストロンチウムイオンとイオン交換する。

(4) チタン酸ナトリウムを担持した繊維を作製するために、まず、硫酸チタン水溶液に過酸化水素を加えてペルオキシチタン錯体アニオンにした。その後、アニオン交換基をもつグラフト鎖にチタンアニオン種を吸着させた。その繊維を水酸化ナトリウムのメタノール水溶液に浸すと、グラフト鎖内にチタン酸ナトリウムが担持された(図1(b))。得られた繊維（繊維中のチタン酸ナトリウムの含有率で定義される担持率は 28%）の表面の電顕写真を図2(b)に示す。チタン酸ナトリウムもグラフト鎖との静電相互作用によって繊維に安定に担持されていると推察している。

(5) 吸着繊維の性能と量産：汚染水から放射性物質を除去できる吸着繊維を開発するうえで、放射線グラフト重合法のつぎの3つの利点を生かした。マクロな構造をつくれる利点：さまざまな汚染水の処理現場に対応できるように、基材の形（繊維）や材質（ナイロン）を選択し、その基材に吸着機能をもつ

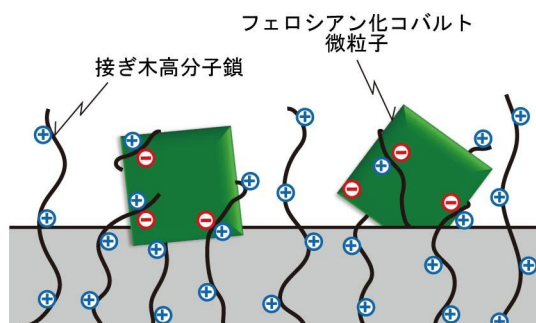


図3 フェロシアン化コバルト微粒子の担持構造

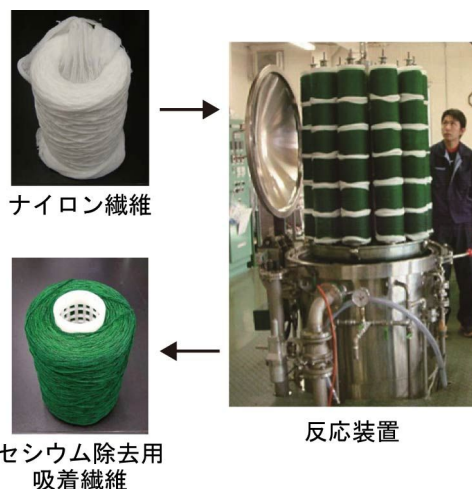


図4 セシウム除去用吸着繊維の大量製造装置

化学構造を導入した。得られた吸着繊維は、フィルターに成型して流通方式での吸着操作、また、組み紐に成型して投入・回収方式での吸着操作に適用できるので便利である。

マイクロな構造をつくれる利点：繊維表面に付与されたプラス荷電をもつグラフト鎖によって、析出した無機化合物（不溶性フェロシアン化コバルトやチタン鎖ナトリウム）を、静電相互作用に基づいて、多点で引き付けて担持した。無機化合物の微粒子を繊維の周縁部のグラフト鎖内に安定に固定できるので吸着速度の面で好ましい。大量に材料をつくれる利点：前照射グラフト重合法を採用して、ラジカル生成とグラフト重合の工程を分けた。ポビンの形をした繊維集合体を、染色装置を参考にした装置を使って吸着繊維を大量に製造した。こうして1回の反応で100あるいは200 kgの吸着繊維を量産できるようになった（図4）。

(6) ここで紹介した吸着繊維の一部は、福島第一原発の汚染水処理の部材に採用され役立っている。サブドレンから汲み上げた汚染水の処理に吸着繊維フィルターが利用されている。また、港湾内汚染海水からの放射性セシウムやストロンチウムの除去に組み紐に成型した吸着繊維の利用が試験されている（図5）。このように吸着繊維の性能が認められ、現場への適用に至っている。汚染水の処理現場に用いてみて、さらに新しい課題が見えてきた。放射性物質の除去を効率よくおこなうための吸着繊維の性能向上や大量製造をスムーズに進めるための反応工程の削減などを現在、進めている。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 16 件)

Shota Goto, S. Umino, W. Amakai, K. Fujiwara, T. Sugo, T. Kojima, S. Kawai-Noma, D. Umeno, K. Saito, Impregnation structure of cobalt ferrocyanide microparticles by the polymer chain grafted onto nylon fiber, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 査読有,

10.1080/00223131.2016.1143886 (2016)

後藤駿一, 河野通亮, 片桐瑞基, 藤原邦夫, 須郷高信, 河合(野間)繁子, 梅野太輔, 齋藤

恭一, 森本泰臣, 菊池孝浩, 海水中でのイミノ二酢酸型キレート繊維の吸着等温式の決定と東電福島第一原発の閉鎖海域内汚染海水への組み紐状繊維の分割投入の提案, 日本海水学会誌, 査読有, **70**, 110-115(2016)

後藤聖太, 齋藤恭一, 東京電力福島第一原子力発電所港湾内の汚染海水から放射性物質を除去する吸着繊維の開発 (1)放射性セシウムの除去, *RADIOISOTOPES*, 査読有, **65**, 7-14(2016)

後藤駿一, 齋藤恭一, 東京電力福島第一原子力発電所港湾内の汚染海水から放射性物質を除去する吸着繊維の開発 (2)放射性ストロンチウムの除去, *RADIOISOTOPES*, 査読有, **65**, 15-22(2016)

片桐瑞基, 河野通亮, 後藤駿一, 藤原邦夫, 須郷高信, 河合(野間)繁子, 梅野太輔, 齋藤恭一, DMAPAA グラフト繊維へのチタン酸ナトリウムの穏和な反応条件下での担持と得られた繊維を使う海水からのストロンチウムの除去, 日本海水学会誌, 査読有, **69**, 270-276(2015)

河野通亮, 海野 理, 後藤駿一, 藤原邦夫, 須郷高信, 小島 隆, 河合(野間)繁子, 梅野太輔, 齋藤恭一, ペルオキシチタン錯体アニオンと新規アニオン交換グラフト繊維との組み合わせから作製した海水中からのストロンチウム除去用吸着繊維, 日本海水学会誌, 査読有, **69**, 90-97(2015)

染谷孝明, 浅井志保, 藤原邦夫, 須郷高信, 梅野太輔, 齋藤恭一, 吸着繊維を用いた閉鎖域内汚染海水からのセシウムの除去, 日本海水学会誌, 査読有, **69**, 42-48(2015)

M. Sugiyama, S. Goto, T. Kojima, K. Fujiwara, T. Sugo, D. Umeno, K. Saito, Impregnation process of insoluble cobalt ferrocyanide onto anion-exchange fiber prepared by radiation-induced graft polymerization, *RADIOISOTOPES*, 査読有, **64**, 219-228(2015)

後藤聖太, 天海 巨, 藤原邦夫, 須郷高信, 小島 隆, 河合(野間)繁子, 梅野太輔, 齋藤恭一, フェロシアン化コバルトの担持率を高めるためのセシウム除去用吸着繊維の作製経路の提案, 日本海水学会誌, 査読有, **68**, 298-304(2014)

天海 巨, 岡村雄介, 藤原邦夫, 須郷高信, 梅野太輔, 齋藤恭一, 淡水中のセシウム除去のためのビニルベンジルトリメチルアンモ

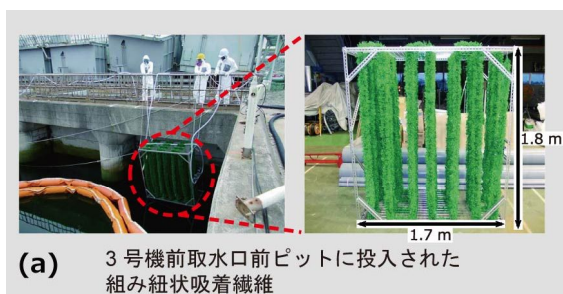


図5 東電福島第一原発で実用となっているセシウム除去用吸着繊維

ニウムクロリド(VBTAC)をグラフト重合した6-ナイロン繊維への不溶性フェロシアン化コバルトの担持, 環境放射能除染学会誌, 査読有, **2**, 93-99(2014)

天海 巨, 杉山まい, 藤原邦夫, 須郷高信, 梅野太輔, 齋藤恭一, 不溶性フェロシアン化コバルトおよびニッケル担持繊維の海水中でのセシウムイオンに対する吸着等温線, 日本海水学会誌, 査読有, **68**, 18-24(2014)

河野通亮, 海野 理, 藤原邦夫, 須郷高信, 小島 隆, 梅野太輔, 齋藤恭一, 海水からのストロンチウム除去のための6-ナイロン繊維へのチタン化合物の繰り返し析出担持, 日本海水学会誌, 査読有, **68**, 258-263(2014)

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, 齋藤恭一, ナイロン繊維に付与したカチオン交換グラフト鎖への含水酸化チタンの担持, 日本海水学会誌, 査読有, **68**, 196-201(2014)

海野 理, 河野通亮, 藤原邦夫, 須郷高信, 河合(野間)繁子, 梅野太輔, 齋藤恭一, 海水からの放射性ストロンチウム除去のためのイオン交換繊維へのチタン酸ナトリウム担持経路の選定, 日本海水学会誌, 査読有, **68**, 89-93(2014)

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, 齋藤恭一, 海水中のセシウム除去のための吸着繊維の作製, 日本イオン交換学会誌, 査読有, **24**, 8-13(2013)

平山雄祥, 岡村雄介, 藤原邦夫, 須郷高信, 梅野太輔, 齋藤恭一, 不溶性フェロシアン化物担持繊維のセシウム吸着容量に及ぼすセシウム水溶液の塩濃度の効果, 化学工学論文集, 査読有, **39**, 28-32(2013).

〔主な学会発表〕(計2件)

(1) Shun-ichi Goto, M. Kono, K. Fujiwara, T. Sugo, S. Kawai-Noma, D. Umeno, K. Saito, T. Kikuchi, Y. Morimoto, T. Miki: Radioactive strontium removal from seawater and groundwater with adsorptive fibers prepared by radiation-induced graft polymerization, Proceedings of the 23rd International Conference on Nuclear Engineering, 1873, 2015年5月20日, 幕張メッセ国際会議場(千葉県千葉市)

(2) S. Goto, K. Fujiwara, T. Sugo, S. Kawai-Noma, D. Umeno, K. Saito, T. Kikuchi, Y. Morimoto: Radioactive cesium removal from seawater with adsorptive fibers prepared by radiation-induced graft polymerization, Proceedings of the 23rd International Conference on Nuclear Engineering, 1872, 2015年5月20日, 幕張メッセ国際会議場(千葉県千葉市)

〔主な招待講演〕(計2件)

(1) 日本化学会関東支部講演会「福島廃炉,

環境回復に関する化学研究開発の最前線およびその展開」: 福島第一原発内の汚染水処理のために放射性物質除去用吸着繊維の開発 齋藤恭一, 2015年8月28日, 日本化学会化学会館(東京都千代田区)

(2) 日本繊維学会第45回夏季セミナー「繊維の時空間制御によるサスティナブル社会の実現をめざして」: 福島第一原発汚染水処理用の吸着繊維の開発 齋藤恭一, 2015年7月30日, 北九州国際会議場(福岡県北九州市)

〔図書〕(計1件)

(1) 齋藤恭一, 藤原邦夫, 須郷高信, 丸善, グラフト重合による高分子吸着材革命, 2014, 210

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 強酸性カチオン交換繊維および強塩基性アニオン交換繊維の製造方法

発明者: 須郷高信, 鈴木晃一, 藤原邦夫, 齋藤恭一, 増山嘉史

権利者: 千葉大学, (株)環境浄化研究所

種類: 特許

番号: 2016-84006

出願年月日: 平成28年4月4日

国内外の別: 国内

〔受賞〕

第27回中小企業優秀新技術・新製品賞の優秀賞および産学官連携特別賞「放射性物質の吸着除染材料の開発と製造」, 主催:(公財)りそな中小企業振興財団と日刊工業新聞社, 後援: 経済産業省中小企業庁(2015年)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 恭一(SAITO Kyoichi)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 90158915

(2) 研究分担者

浅井 志保(ASAI Shiho)

日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・研究副主幹

研究者番号: 10370339