

令和元年5月17日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04550

研究課題名（和文）原発内汚染水からの放射性ストロンチウム除去用チタン化合物担持繊維の作製と高性能化

研究課題名（英文）Preparation of sodium-titanate-impregnated fiber for removal of radioactive strontium from contaminated water at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant

研究代表者

齋藤 恭一（Saito, Kyoichi）

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：90158915

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 15,820,000円

研究成果の概要（和文）：東電福島第一原発の汚染水から放射性ストロンチウムイオンを除去するために、研究代表者らは、放射線グラフト重合法とその後の化学修飾によって作製された繊維状吸着材の吸着容量を高めた。まず、繊維へのチタン酸ナトリウムの担持量を、アニオン交換繊維へのペルオキシチタン錯体アニオンの繰返し吸着とそれに続く水酸化ナトリウムとの沈殿生成によって増加させた。つぎに、チタン酸ナトリウムの代わりに、チタンケイ酸ナトリウムを繊維に担持することによって、カルシウムに対するストロンチウムの吸着選択性を高めた。組み紐またはワインドフィルターに成型した吸着繊維集合体が福島第一原発の汚染水処理に利用されている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

福島第一原発では、東日本大震災後から現在まで、放射性のセシウムやストロンチウムを含む汚染水が発生している。研究代表者らは事故直後から、これらの放射性物質を汚染水から除去できる繊維状の吸着材を開発してきた。セシウムを特異的に捕捉する無機化合物の沈殿を繊維に固定後に、組み紐やワインドフィルターに成型した繊維集合体は、すでに福島第一原発の汚染水処理現場に採用され役立っている。一方、放射性ストロンチウムの除去では、非放射性ストロンチウムがもともと汚染水中に高濃度で溶けているため、大量の吸着材が必要となる。そこで、本研究ではストロンチウム吸着繊維の吸着容量の向上をめざして繊維の作製経路を探索した。

研究成果の概要（英文）： To remove radioactive strontium ions from contaminated water at TEPCO Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, we raised the adsorption capacity of fibrous adsorbents prepared by radiation-induced graft polymerization and chemical modifications. First, the amount of sodium titanate impregnated onto the fiber was increased by repeated adsorption of peroxotitanium complex anions as precursor to an anion-exchange fiber and subsequent precipitation with sodium hydroxide. Second, instead of sodium titanate, sodium titanium silicate was impregnated onto the anion-exchange fiber to improve the adsorptive selectivity of Sr over Ca. The adsorptive fiber in braid and wound-filter forms has been used for the removal of radioactive substances from contaminated water 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 放射性ストロンチウム 吸着繊維 放射線グラフト重合 チタン酸ナトリウム チタンケイ酸ナトリウム 吸着選択性

1. 研究開始当初の背景

(1) 2011年3月11日に発生した東日本大震災とそれに伴う津波によって、東京電力(株)福島第一原子力発電所(以後、福島第一原発)では3月11日から15日の間に3基のメルトダウンが起きた。この事故から8年以上経った現在でも発電所内に汚染水が発生している。汚染水を分類すると、「1～4号機取水口前の海水」、「処理水(タンク貯蔵されている汚染水)」、および「原子炉建屋滞留水」がある。溶融燃料を抱える原子炉建屋へ山側から流れ込む地下水を遮断するために、凍土遮水壁(略して凍土壁)が造られ、2016年3月から本格運用が始まった。これによって、原子炉建屋へ直接流入する地下水は毎日100トン程度に減っている。

(2) 汚染水には非放射性のストロンチウムがもともと溶存している。例えば、1～4号機取水口前の海水の非放射性セシウム(Cs)の濃度が0.0003 mg/Lであるのに対して、非放射性ストロンチウム(Sr)の濃度は7～8 mg/Lである。また、海水中にはSrと同じアルカリ土類金属であるカルシウム(Ca)がさらに高濃度(400 mg/L)で共存している。このように汚染水(ここでは海水)中には、放射性Srと化学的性質の似た夾雑イオンが溶存している。したがって、放射性Srを除去するためには、高いSr吸着選択性を持ち、高いSr吸着容量をもつ吸着材が汚染水処理の現場から強く望まれていた。

2. 研究の目的

(1) チタン酸ナトリウム(sodium titanate、以後、STと略記)は、層状構造をもち、層間のNaイオンがSrイオンとイオン交換することによって、液中のSrイオンを選択的に捕捉する。当研究グループは、このSTを担持した繊維(以後、ST繊維と呼ぶ)を、放射線グラフト重合法を適用して作製する経路を提案してきた。しかしながら、繊維に付与したグラフト鎖内に析出した担持物については担持率(繊維中の重量分率)を算出しているだけで、組成や構造について不明のままであった。本研究の目的の一つめは、ST繊維の担持物の組成を決定することである。

(2) ST繊維には、組み紐にして汚染水に直接投入できる、あるいはワインドフィルターにして汚染水を透過流通できるという利点がある。一方、繊維上にSTを担持しているため、STを主成分とする市販のチタン酸ナトリウム製の粒子状吸着材SrTreatTMに比べてSr吸着容量が低いという欠点がある。本研究の目的の二つめは、STの前駆体であるペルオキシチタン錯体(peroxotitanium complex、以後、POTCと略記)アニオンをアニオン交換繊維に繰返し吸着固定させた後に、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬してSTに転化・析出させることによって繊維のST担持率を高めることである。

(3) Caに対するSr吸着選択性がより高い無機化合物としてチタンケイ酸ナトリウム(sodium titanium silicate、以後、STSiと略記)に着目した。STSiは、酸化チタンと酸化ケイ素から成るトンネル構造を有していて、その構造内に存在するNaイオンとのイオン交換によってSrイオンが捕捉される。STと比較して、STSiは約4倍高いSr吸着選択性を示すことが報告されている。本研究の目的の三つめは、STSi担持繊維を作製し、海水からのSr除去性能を高めることである。

(4) 汚染水処理の現場では放射性Srの迅速分析が強く望まれている。本研究の目的の四つめは、繊維にSr分析用のホスト化合物(クラウンエーテル誘導体)を担持して、Srの迅速分析法を確立することである。

3. 研究の方法

(1) 福島第一原発の汚染水は、タンクに貯留されていたり、地下から汲み上げられたり、そしてフェンスに囲まれていたりする。このため、高速での放射性物質の除去そして直接投入や回収が可能である吸着材が望ましい。そこで、当研究グループは吸着材の形状として粒子状ではなく繊維状の吸着材を開発することにした。繊維径の小さな繊維は、粒子径の小さな粒子をつなげた吸着材と見なせるので、外部表面積が大きく、放射性物質の繊維内部への拡散物質移動抵抗が小さくなり、高速除去を達成できる。また、繊維を組み紐に成型すると直接の投入や回収ができる。

(2) 市販のナイロン繊維を出発材料として用い、放射線グラフト（接ぎ木）重合法という高分子改質手法の一つを採用して、Sr 除去用吸着繊維を作製した。まず、ナイロン繊維に放射線（電子線あるいは線）を照射してラジカルをつくった。つぎに、もともとアニオン交換基をもつビニルモノマー（ジメチルアミノプロピルアクリルアミドやジメチルアミノエチルメタクリレート、以後、それぞれ DMAPAA や DMAEMA と略記）をグラフト重合した（図 1 (a)）。一方、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、以後、GMA と略記）をグラフト重合後に、トリエチレンジアミン（TEDA）を反応させてアニオン交換基をもつグラフト鎖を与える経路もある（図 1 (b)）。さらに、得られたアニオン交換繊維に POTC アニオンを吸着させた。最後に、水酸化ナトリウム（NaOH）またはオルトケイ酸ナトリウム（ Na_4SiO_4 ）水溶液に浸して、POTC アニオンをそれぞれチタン酸ナトリウムおよびチタンケイ酸ナトリウムへ転化・析出させた。これまでにこうした吸着繊維の作製例はない。

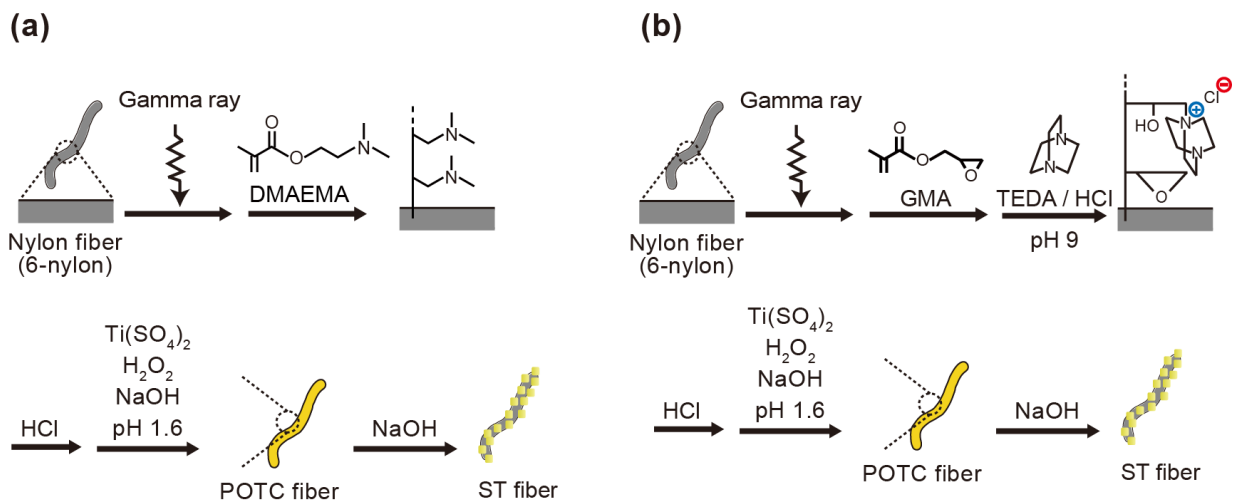


図 1 Sr 除去用吸着繊維の作製経路 (a) アニオン交換基をもつビニルモノマーを重合する経路、(b)GMA を重合後に TEDA を反応させる経路

(3) Sr 吸着繊維の Sr 除去性能の評価はバッチ方式に従った。人工海水に ST あるいは STSi 繊維を液繊維比 100 mL/g で投入し、25、100 rpm で振とうした。24 時間後に、液に残存する Sr および Ca を定量し、Sr 除去率および Sr 選択係数を算出した。

(4) ポリエチレン繊維を出発材料として用いて、放射線乳化グラフト重合によって、GMA グラフト鎖を PE 繊維に付与した。その後、グラフト鎖中のエポキシ基の一部をオクタデシルアミン（ $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ ）との反応によってオクタデシルアミノ（C18N）基へ転化した。Cis-ジシクロヘキサノ-18-クラウン 6-エーテル（以後、DCH18C6 と略記）を、C18N 基が導入されたグラフト鎖に、疎水性相互作用に基づいて担持した（図 2）。得られた DCH18C6 担持繊維に ^{90}Sr を吸着させた後、線量を直接測定した。

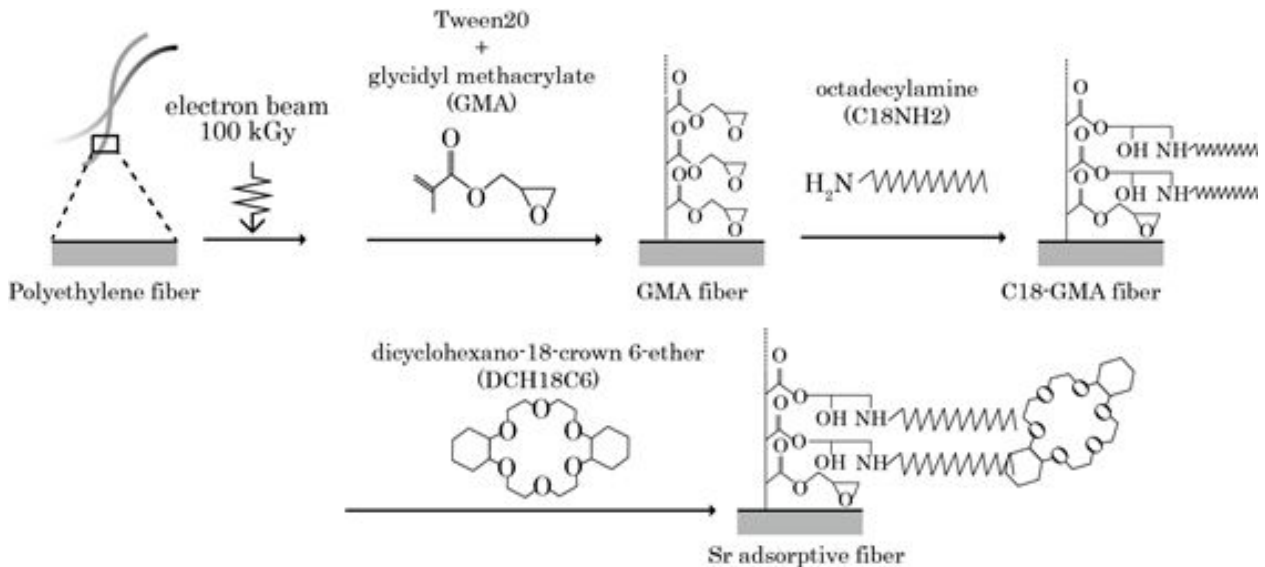


図2 DCH18C6担持繊維の作製経路

4. 研究成果

(1) 繊維に析出担持されたチタン酸ナトリウムの組成 : DMAPAAの放射線グラフト重合とそれに続く沈殿生成反応によって、チタン酸ナトリウム(ST)をナイロン繊維に析出担持した。DMAPAAグラフト重合繊維にペルオキシチタン錯体(POTC)アニオンを吸着させた後、水酸化ナトリウムとの反応によってSTを析出担持した。得られた析出物を硝酸に浸して、硝酸中に析出物を全量溶解させた。析出物中のチタンとナトリウムの比から $\text{Na}_{3.8}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ という組成式が得られた。この組成式は、チタン酸ナトリウムとして既報の研究で報告されている組成 $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.9}$ とほぼ一致した。ST担持繊維を、模擬海水と接触させたとき、NaイオンとSrイオンとのイオン交換でのモルイオン交換比(Sr/Na)は0.55であった。

(2) 前駆体の繰返し吸着によるST繊維のST担持率の向上 : STの前駆体であるPOTCアニオンをDMAEMAグラフト重合繊維へ繰返し吸着固定し、これをNaOHと反応させ、STに転化・析出することによって、海水中でSrイオンを捕捉する繊維(ST繊維)を作製した。POTCの10回の繰返し吸着固定後にNaOHとの反応によって得られるST繊維のSr担持率は1回の担持で得られるST繊維のST担持率18%の1.6倍(29%)に増加した。この担持操作によって、人工海水中でのSr飽和吸着容量も1.5倍(2.9 mg-Sr/g)に増えた。

(3) チタンケイ酸ナトリウム(STSi)担持繊維の作製とSr除去性能 : POTCアニオンをDMAPAAグラフト重合繊維に吸着固定した。その後、 Na_4SiO_4 との反応によってチタンケイ酸ナトリウム(STSi)に転化・析出させた。得られたSTSi繊維を液繊維比100 mL/gで人工海水に浸漬させたとき、Sr除去率およびCaに対するSrの選択係数は、それぞれ83%および4.3であった。これらの除去率および選択係数の値はST繊維のそれに比較して、それぞれ1.1および2倍であった。

(4) 放射性Sr迅速分析用の繊維の作製 : DCH18C6担持繊維および市販の粒子状吸着材(Sr ResinTM)のバッチ方式でのSr吸着速度を比較した(図3)。DCH18C6担持繊維はSr ResinTMに比べて100倍以上速い吸着速度を示した。これは、Sr ResinTMでは多孔性ビーズの細孔内部にDCH18C6が担持されているのに対して、DCH18C6担持繊維ではDCH18C6が繊維表層に集中担持されているためである。

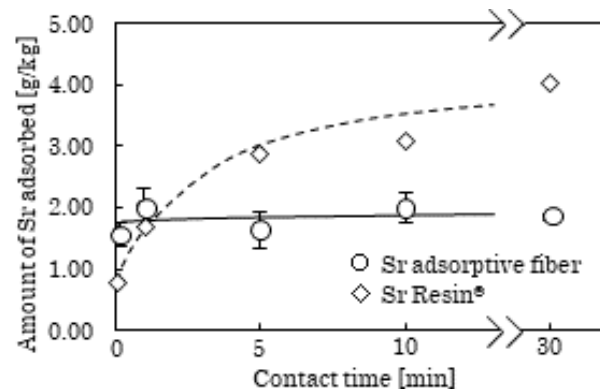


図3 DCH18C6担持繊維およびSr Resin®のバッチ方式でのSr吸着速度の比較

5. 主な発表論文など（研究代表者および研究分担者に下線を引いた）

[雑誌論文]（計16件）

鈴木祐人, 成毛翔子, 片桐瑞基, 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, チタンケイ酸ナトリウム担持繊維の作製と得られた繊維の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, 72, 36-40(2018)

後藤駿一, 片桐瑞基, 成毛翔子, 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, ペルオキシチタン錯体アニオンのアニオン交換繊維への繰返し吸着によるストロンチウム吸着繊維のチタン酸ナトリウム担持率の向上, *RADIOISOTOPES*, 査読有, 67, 213-219(2018)

斎藤恭一, 化学工学の基礎(1) 吸着繊維を使った汚染水処理を例にして, *化学と教育*, 66, 34-35 (2018)

斎藤恭一, 小島 隆, 浅井志保, 繊維に接ぎ木した高分子鎖に絡めた無機化合物を利用する放射性物質の除去, *分析化学*, 査読有, 66, 233-242(2017)

堀田拓摩, 浅井志保, 今田未来, 半澤有希子, 斎藤恭一, 藤原邦夫, 須郷高信, 北辻章浩, クラウンエーテル誘導体を担持した⁹⁰Sr分析用吸着繊維の作製, *分析化学*, 査読有, 66, 189-193(2017)

斎藤恭一, 放射線グラフト重合による高度分離材料の開発, *RADIOISOTOPES*, 査読有, 66, 543-547(2017)

浅井志保, 斎藤恭一, 微量放射性物質の測定前処理用固相抽出カートリッジの作製, *Biomedical Research on Trace Elements*, 査読有, 28, 1-10(2017)

増山嘉史, 藤原邦夫, 須郷高信, 河合(野間)繁子, 梅野太輔, 斎藤恭一, 6-ナイロン繊維へのDMAPAA-Qの放射線グラフト重合, *日本海水学会誌*, 査読有, 71, 92-96(2017)

斎藤恭一, 吸着繊維の性能と汚染水処理システムの概念設計, *分離技術*, 47, 130-134(2017)

斎藤恭一, 放射性セシウム, ストロンチウム除去用吸着繊維の製作, *分離技術*, 47, 58-62(2017)

S. Goto, S. Umino, W. Amakai, K. Fujiwara, T. Sugo, T. Kojima, S. Kawai-Noma, D. Umeno, and K. Saito, Impregnation structure of cobalt ferrocyanide microparticles by the polymer chain grafted onto nylon fiber, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 査読有, 53, 1251-1255(2016)

後藤聖太, 斎藤恭一, 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)

成毛翔子, 後藤駿一, 片桐瑞基, 藤原邦夫, 須郷高信, 河合(野間)繁子, 梅野太輔, 斎藤恭一, DMAPP グラフト繊維に担持されたチタン酸ナトリウムの組成およびそのストロンチウムイオン交換比の決定, *日本海水学会誌*, 査読有, 70, 364-368(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, 斎藤恭一, 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)

齋藤恭一, 吸着繊維の作製に用いる放射線グラフト重合法, *分離技術*, 46, 390-395(2016)

[主な学会発表] (計3件)

(1) 今田未来, 堀田拓摩, 浅井志保, 半澤有希子, 齋藤恭一, 藤原邦夫, 須郷高信, 石森健一郎, 亀尾 裕, Sr-90のその場分析のためのクラウンエーテル誘導体担持繊維の開発 安全なSr吸着操作のための硝酸使用量低減化の検討, 日本分析化学会関東支部茨城地区分析技術交流会 (2018)

(2) 今田未来, 堀田拓摩, 松枝 誠, 浅井志保, 半澤有希子, 齋藤恭一, 藤原邦夫, 須郷高信, Sr吸着繊維を用いた汚染水中のSr-90のその場分析法の開発, 日本原子力学会 2018春の大会 (2018)

(3) 堀田拓摩, 浅井志保, 今田未来, 半澤有希子, 齋藤恭一, 藤原邦夫, 須郷高信, 北辻章浩, 繊維表層部に吸着させたSr-90の直接線測定, 日本原子力学会 2017秋の大会 (2017)

[主な招待講演] (計5件)

(1) 日本海水学会若手会第10回学生研究発表会 特別記念講演会: 海水が放射線グラフト重合法を成長させた, 齋藤恭一, 2019年3月9日, 旧佐世保鎮守府凱旋記念館 (長崎県佐世保市)

(2) 第17回放射線プロセスシンポジウム: 吸着材の適用範囲を拡張してきた放射線グラフト重合法の歴史, 齋藤恭一, 2018年11月22日, 東京大学弥生講堂 (東京都文京区)

(3) 電気透析および膜技術研究会シンポジウム: 放射線グラフト重合法による高機能イオン交換高分子材料の開発, 齋藤恭一, 2018年10月29日, 高崎量子応用研究所 (群馬県高崎市)

(4) 第35回環境資源工学会シンポジウム「放射性物質の分離技術に関する研究・開発における新展開」: 吸着繊維を使う汚染水からの放射性セシウム・ストロンチウムの除去技術, 齋藤恭一, 2018年2月27日, 新橋住友ビル (東京都港区)

(5) 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム「環境問題の最前線」: 無機化合物担持繊維を使う福島第一原発汚染水の処理, 齋藤恭一, 2017年9月20日, 神戸大学 (兵庫県神戸市)

[図書] (計2件)

(1) 齋藤恭一, 藤原邦夫, 須郷高信, “グラフト重合による高分子吸着材開発の物語”, 丸善出版(2019)

(2) K. Saito, K. Fujiwara, T. Sugo, “Innovative Polymeric Adsorbents”, Springer Singapore(2018)

[受賞] (計1件)

原子力学会 関東・甲越支部 2018年度支部賞「放射線グラフト重合法に基づく高速高機能吸着材の開発・普及」(2019年) 齋藤恭一

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤恭一 (SAITO Kyoichi)

千葉大学・大学院工学研究院・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