

特集「生活と水」  
(解説)

## 吸着繊維を使う水中からのセシウム除去

斎藤 恭一\*

Removal of Cesium from Water Using Adsorptive Fibers

Kyoichi Saito \*

Radioisotopes were released by Fukushima Daiichi nuclear power plant, which was seriously damaged by the magnitude 9.0 earthquake and the tsunami that followed. To achieve the rapid capture of cesium ions and easy processing of radioactive water, a novel potassium-cobalt-hexacyanoferrate (KCo-HCF<sub>6</sub>)-impregnated fiber was prepared by radiation-induced graft polymerization and subsequent chemical modifications. Hexacyanoferrate ions were bound to vinyl benzyl trimethylammonium chloride-grafted 6-nylon fiber. Subsequently, the bound hexacyanoferrate ions were reacted with cobalt ions to form insoluble KCo-HCF<sub>6</sub>. The resultant KCo-HCF<sub>6</sub>-impregnated fiber exhibited a high affinity to cesium ions in seawater. Such fibers can be fabricated into various fiber modules suitable for the removal of cesium at sites.

**Key Words :** Cesium, Adsorptive fiber, Potassium cobalt hexacyanoferrate, Impregnation, Radiation-induced graft polymerization

### 1. はじめに

2011年3月11日のマグニチュード9.0の地震とそれに続いた津波に伴い発生した福島第一原発での事故によって、ヨウ素 I-131、セシウム Cs-137 といった放射性物質が環境中へ大量に放出された。セシウムには、土壌や瓦礫などに付着している分と、海水や農業用水などの水に溶存している分とがある。セシウムは半減期が30年と長いので、その除去が強く望まれている。

セシウムは液中で Cs<sup>+</sup> というイオン形態で溶存している。液中のセシウムを捕集できる物質として、ゼオライトやフェロシアン化金属化合物が1958年の研究<sup>1)</sup>で報告されている。こうした無機化合物はセシウム除去後の最終処分場で焼却や溶融固化による減容がむずかしい。また、フェロシアン化金属化合物は粒子径が小さく (< 1 μm)、吸着あるいは凝集沈殿操作後の微粉末のハンドリングに工夫を要する。

本解説では、吸着材のセシウム除去の速度、現場での使い勝手のよさ、さらにはセシウム除去後の減容を考慮に入れて、フェロシアン化コバルトをナイロン繊維に担持した繊維状吸着材(吸着繊維)と、その繊維から“組みひも”状の吸着繊維集合体 (Fig. 1) を作製したので解説する。

### 2. 吸着材の形状の進化

吸着速度の速い吸着材を作製するための方策を吸着材の

形状の点から考える。対象イオン(ここでは Cs<sup>+</sup>) を選択的に捕集できる官能基をもつビーズを機能性ビーズと呼ぶことにする。機能性ビーズの適当量をカラム (column, “筒”の意味) に充填し、そのカラムに液を流通させて対象イオンを吸着除去できる。それなりの高さのビーズ充填カラムに液を流通させるにはそれなりの圧力をポンプでかける必要がある。対象イオンは、ビーズ間の液の対流に乗りながら移動し、ビーズ内を拡散して官能基へと移動し捕集される。ビーズの直径が小さいほど拡散速度が速くなり、速度の点で有利となるけれども、その分、液を流すのに必要な圧力(圧力損失)が大きくなり操作上不利となる。このように物質移動での抵抗を減らそうとすると、流通での抵抗が増えるというジレンマが存在する。

ビーズの直径を小さくしてカラムの高さを十分に薄くして、カラムの直径をその分、大きくとれば、このジレンマを改善できる。しかし、それではカラムに液を均一に流しにくいし、そんな形ではカラムの置き場所に困る。そこで、その薄くて広いビーズ充填カラムをビーズが動かないように“固めた”後に、細く切り分けた後、中空糸 (hollow fiber, 内部が空の糸) 膜の形にしてそれらを束ね、装置(これをモジュールと呼ぶ)とし、中空糸一本一本の膜の厚さ方向に液を流せばよい。吸着材であるビーズ(あるいは充填カラム)を吸着多孔性中空糸膜(あるいはモジュール)に変身させたわけである (Fig. 2 (a))。

一方、小さいビーズを繋いで長くして“固めた”連結体

\* 千葉大学 千葉大学工学部共生応用化学科 (〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33)  
Professor, Department of Applied Chemistry and Biotechnology, 1-33 Yayoi, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan



Fig. 1 フェロシアン化コバルト担持繊維の“組みひも”状の集合体  
(左は石原 量君が持つ“ボビン”状, 右は岡村雄介君が持つ“組みひも”状の吸着繊維集合体)

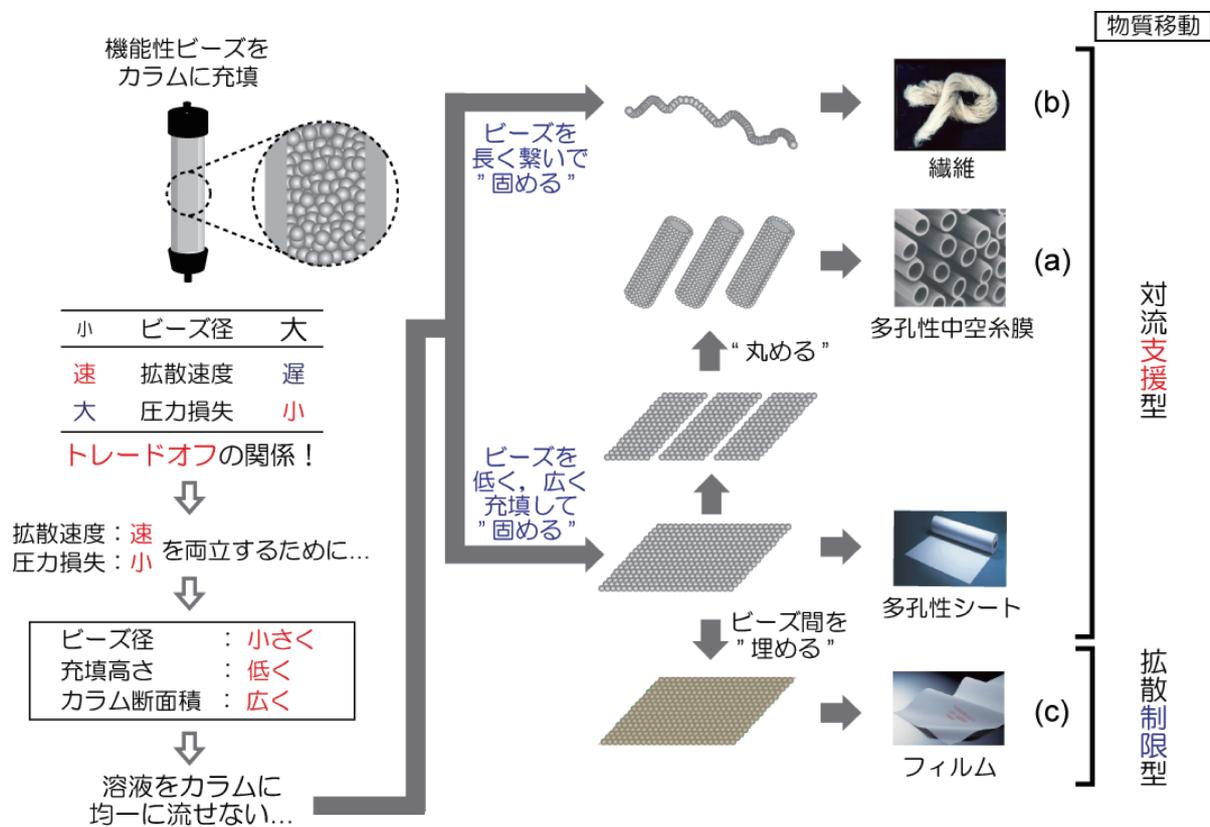


Fig. 2 吸着材の形状の進化

を繊維とみなして、その繊維の適当量を、充填密度を調節してカラムに詰めると、ビーズ充填カラムと比べて、液を流しやすくなる。ここでは、ビーズを吸着繊維に変身させたわけである (Fig. 2 (b))。吸着繊維充填カラムは、吸着多孔性中空糸膜モジュールに比べると拡散距離が長いので、全体の吸着速度が拡散の影響を受けやすくなるけれども、汚れに強いという利点加わる。さらに、小さいビーズを薄く広げて、そのビーズ間の隙間に高分子を流し込んで隙間をなくして“固めた”透析膜を作ることもできる (Fig. 2 (c))。機能性ビーズ充填カラムから、さまざまな形状の吸着材や装置へ変身させていくプロセスを述べてきた。

ビーズをうまく“固めた”後に成型するという作業は難しいので、その代わりに現存する多孔性中空糸膜、繊維、そしてフィルムに、官能基を付与できればよい。そのときに役立つ手法が「放射線グラフト(接ぎ木)重合法(radiation-induced graft polymerization)」である。放射線を利用して、現存する、言い換えると、市販されている高分子材料に高分子鎖を接ぎ木(グラフト)する手法である。

私たちの研究グループは、小さな径の吸着材粒子を繋げた集合体が吸着繊維であるという考え<sup>2)</sup>から、セシウム除去用吸着繊維を開発することにした<sup>3)</sup>。市販のナイロン繊維に、セシウムを吸着できるフェロシアン化コバルト化合物( $K_2Co[Fe(CN)_6]$ や $Co_2[Fe(CN)_6]$ )を担持することにした。ここで開発する材料はナイロン繊維という“有機化合物”とフェロシアン化コバルトという“無機化合物”との“ハイブリッド”吸着繊維である。

### 3. 放射線グラフト重合法の特長

ナイロン繊維に直接、フェロシアン化コバルト化合物の微粉末を糊づけするわけにはいかない。そこで、材質や形状に依らずに、機能を取り付けることに役立つ手法である「放射線グラフト重合法」を適用する。グラフト重合とは、出発材料(基材とも呼ぶ)に、ラジカルを作り、そこを開始点としてビニルモノマーを接触させ、高分子鎖を成長させる反応である。ラジカルの生成に電子線やガンマ線を用いるから、放射線グラフト重合法という名が付いた。ラジカルを作るのに、プラズマ、光、薬品を使う方法もある。

放射線グラフト重合法の特長は、基材の材質や形状を広く選択できることである。これまでに、材質として、ポリエチレン(polyethylene)、ナイロン(nylon)、ポリフッ化ビニリデン(polyvinylidene difluoride)などがあり、形状として、中空糸膜、シート、繊維、不織布、粒子などがある。特に、放射線グラフト重合法の中でも前照射法を採用すると、照射工程とグラフト重合工程を別々に実施できるので、実用化に向けた材料プロセスを構成できる。

これまで、金属イオンやタンパク質を“高速かつ高容量で”回収することを目的にして研究が進められてきた<sup>4)</sup>。ポリエチレン製の多孔性中空糸膜や多孔性シートを基材に

用い、放射線グラフト重合法によって、エポキシ基をもつ高分子鎖を接ぎ木した後、エポキシ基をさまざまな官能基に転化した。イオン交換基、キレート形成基、疎水性リガンド、そしてアフィニティリガンドを官能基として導入した。

膜厚1 mm程の多孔性膜には、0.1  $\mu\text{m}$ 程の直径の孔が、体積比率で約70%開いている。膜厚は孔径の10,000倍である。こういう寸法の材料では、膜内での液の滞留時間に比べて、孔内での半径方向の金属イオンやタンパク質の拡散時間が無視できるほど短くなるので、物質移動の点からきわめて好都合である。結果として、イオン交換基をもつグラフト鎖を孔表面に取り付けた多孔性中空糸膜にタンパク質溶液を速く透過させると、それだけ速くタンパク質をグラフト鎖に捕集できた。

その上、イオン交換基をもつグラフト鎖は荷電反発によって孔表面で伸長し、タンパク質がグラフト鎖間に多層で積み重なって吸着した。こうした研究成果から、グラフト鎖はそれなりに長く、荷電があると伸長し、分子やイオンをグラフト鎖間に取り込むというイメージを持っていた。このイメージが、次の項で示すように、フェロシアン化コバルトの沈殿物を繊維に担持できそうであるという考えにつながった。

### 4. フェロシアン化コバルトの繊維への担持

原子力発電の普及に伴い、放射性廃棄物の処理や処分に関連して、セシウムを吸着する物質としてフェロシアン化金属化合物の研究<sup>1)</sup>が進められていた。福島第一原発の高濃度汚染水の浄化システムを担当しているアレバ(AREVA)社(フランス)とキュリオン(KURION)社(アメリカ)のうち、アレバ社がフェロシアン化金属化合物を吸着沈殿操作に用いている。

日本では、1965年に放射線医学総合研究所の渡の研究グループ<sup>5,6)</sup>が多孔性イオン交換樹脂ビーズにフェロシアン化金属化合物を担持する方法を提案した。その後、九州工業技術研究所(現在、産業技術総合研究所九州センター)の谷原<sup>7)</sup>および東北大学の三村の研究グループ<sup>8,9)</sup>は、シリカゲルやゼオライトにフェロシアン化金属化合物を担持する方法を提案した。私たちは、渡氏らの研究成果を参考にさせていただいた。ナイロン繊維に一段のグラフト重合によってイオン交換繊維を作製し、その繊維の表面あるいは内部でフェロシアン化金属化合物の沈殿を作り、担持することをめざした。

フェロシアン化コバルトを市販のナイロン繊維に担持する経路を Fig. 3 に示す。まず、ナイロン繊維に電子線を照射後、アニオン交換基として第四級アンモニウム塩基をもつビニルモノマー(ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド)をグラフト重合させた。つぎに、接ぎ木された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( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ )を吸着させた。さらに、その繊維

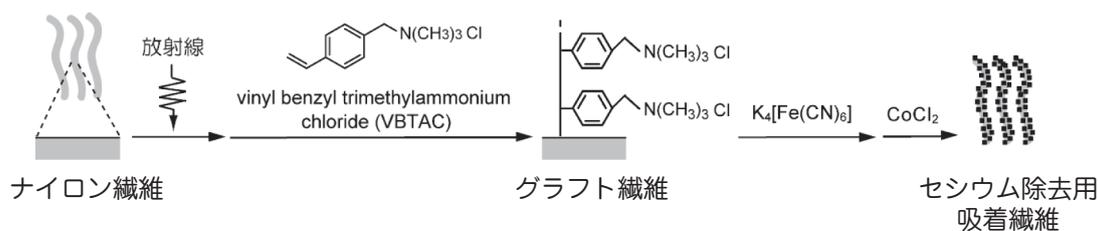


Fig. 3 フェロシアン化コバルトのナイロン繊維への担持経路

繊維を塩化コバルト ( $CoCl_2$ ) 水溶液中に浸漬させて沈殿反応を起こして、フェロシアン化コバルトを繊維に担持した。SEM-EDS によって、吸着繊維の断面を観察したところ、繊維周縁部にフェロシアン化コバルトが生成していることがわかった (Fig. 4)。金属や金属酸化物を無機化合物に担持した材料は触媒として多用されている。その場合は、シリカゲルやゼオライトを金属塩水溶液に浸漬して、その後取り出し、乾燥、高温焼成を経て、金属や金属酸化物の微粒子をシリカゲルやゼオライトに担持する。

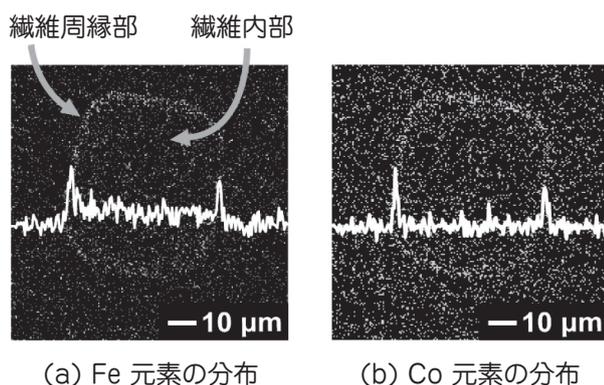


Fig. 4 フェロシアン化コバルト担持繊維の断面方向の Fe および Co 元素の分布

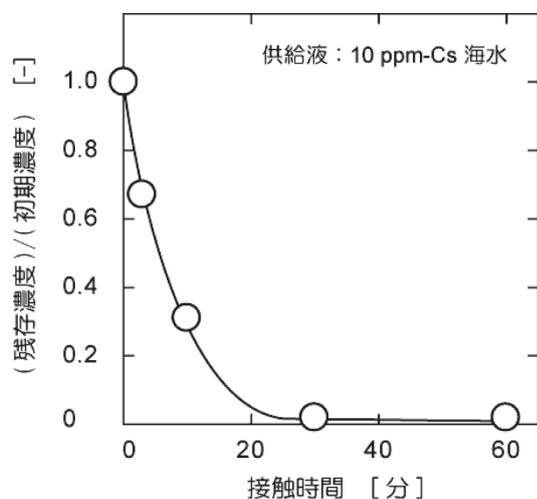


Fig. 5 海水中でのセシウム濃度の減少

## 5. 吸着繊維へのセシウムの吸着速度

放射性セシウムを使って吸着試験を千葉大学で実施するには認可が必要になる。そこで、日本原子力学会のホームページにセシウムの吸着性能を評価する実験の条件が載っていたので、それに従うことにした。10 ppm (10 mg-Cs/L) のセシウム濃度になるように海水に塩化セシウムを添加した。そのセシウム溶液 10 mL に 0.1 g の吸着材を投入して、十分に接触するようにして (batch (回分) 方式) で、セシウム濃度の経時変化を追跡した。私たちが作製したフェロシアン化コバルト (KCo-HCFe と略記) 担持吸着繊維では、30 分の接触時間で検出限界 (0.2 ppm) 以下にまでセシウム濃度が減った (Fig. 5)。よい結果ではあったけれども、吸着材 (固体) に対する液の重量比 (固液比と呼ぶ、上記の実験条件では、固液比は  $100; 10\text{ g}/0.1\text{ g} = 100$ 、ここで液の比重を 1.0 とした) を上げて、最終濃度が低くならないと、吸着材として高性能とは言えない。今回、作製した KCo-HCFe 担持吸着繊維を除染の現場に適用しながら、さらに優秀な吸着材を作製していく必要がある。

## 6. おわりに

千葉大学の当研究室の学生 11 名が、セシウム除去性能に優れた吸着繊維の作製レシピを 3 カ月間で仕上げた。(株) 環境浄化研究所 (群馬県高崎市、須郷高信社長) が、セシウム除去用吸着繊維の作製をスケールアップして工業規模で製造し、さらに実用に適した形状である“組みひも”状の吸着繊維集合体に仕上げた。この吸着繊維集合体が農業あるいは工業用水など、さまざまな水施設でセシウム除去用吸着材として利用され役立ってほしい。また、ここで紹介した放射線グラフト重合法を適用して、ポリエチレン製多孔性シートを基材としたイオン交換基 (キレート形成基も含む) を固定した、あるいは抽出試薬を担持した固相抽出 (SPE, solid-phase extraction) 材料を完成させている<sup>10)</sup> ので、極低濃度の放射性物質の濃縮に利用していただきたい。

## 謝 辞

吸着繊維の物性測定と貴重な議論をしてくださった千葉大学工学部共生応用化学科の小島 隆先生と桑折道済先生に心から感謝申し上げます。日本原子力研究開発機構原子力基礎工学研究部門環境放射線科学ユニットの浅井志保氏

から実験の指導をいただきました。また、塩事業センター海水総合研究所の吉川直人氏から濾過海水を提供いただきました。ありがとうございました。

### References

- 1) G. B. Barton, J. L. Hepworth, E. D. McClanahan, R. L., Moore and H. H. Van Tuyl, "Chemical Processing Wastes: Recovering Fission Products", *Ind. Eng. Chem.*, **50**, pp. 212-216 (1958)
- 2) K. Ikeda, D. Umeno, K. Saito, F. Koide, E. Miyata and T. Sugo, "Removal of Boron Using Nylon-Based Chelating Fibers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, pp.5727-5732 (2011)
- 3) 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, "Removal of Cesium Using Cobalt-Ferrocyanide-Impregnated Polymer-Chain-Grafted Fibers", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **48**, pp.1281-1284 (2011)
- 4) K. Saito and T. Sugo, "Delicious Recipe for Graft Polymerization", Maruzen, Tokyo (2008) (Japanese)
- 5) K. Watari and M. Izawa, "Separation of Radiocesium by Copper Ferrocyanide-Anion Exchange Resin", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2**, pp.321-322 (1965)
- 6) K. Watari, K. Imai and M. Izawa, "Radiochemical Application of Iron Ferrocyanide-Anion Exchange Resin", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **5**, pp.309-312 (1968)
- 7) K. Tanihara, "Selective Separation of Cesium from Strongly Acidic Nitrate Media by Repeated Use of Cupric Ferrocyanide-Silica Gel Composite Ion Exchanger of Redox type", *Reports of the Kyushu National Industrial Research Institute*, No. 61, pp.23-28 (1998)
- 8) H. Mimura, M. Kimura, K. Akiba and Y. Onodera, "Selective Removal of Cesium from Highly Concentrated Sodium Nitrate Neutral Solutions by Potassium Nickel Hexacyanoferrate(II)-Loaded Silica Gels", *Solv. Extr. Ion Exch.*, **17**, pp.403-417 (1999)
- 9) H. Mimura, M. Kimura, K. Akiba and Y. Onodera, "Separation of Cesium and Strontium by Potassium Nickel Hexacyanoferrate(II)-Loaded Zeolite A", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **36**, pp.307-310 (1999)
- 10) S. Asai, K. Miyoshi and K. Saito, "Modification of a Porous Sheet (MAPS) for the High-Performance Solid-Phase Extraction of Trace and Ultratrace Elements by Radiation-Induced Graft Polymerization", *Anal. Sci.*, **26**, pp.649-658 (2010)

(平成 23 年 9 月 20 日 受付)  
(Received September 20, 2011)