

放射線グラフト重合法による 放射性物質除去用吸着繊維の開発

2015年1月

千葉大学大学院工学研究科

共生応用化学専攻 共生応用化学コース

藤原 邦夫

(千葉大学審査学位論文)

放射線グラフト重合法による
放射性物質除去用吸着繊維の開発

2015年1月

千葉大学大学院工学研究科

共生応用化学専攻 共生応用化学コース

藤原 邦夫

目次

第1章 序論

1.1 背景	1
1.1.1 福島第一原発と汚染水	
1.1.2 繊維状吸着材の提案	
1.2 放射線グラフト重合	2
1.2.1 放射線グラフト重合法の分類	
1.2.2 材料作製経路の工夫	
1.2.3 グラフト率	
1.2.4 モル転化率	
1.3 グラフト重合材料の構造	6
1.3.1 結晶部と非晶部	
1.3.2 ポリマーブラシとポリマールーツ	
1.4 放射線グラフト重合法による吸着繊維の作製	7
1.4.1 セシウム除去のための不溶性フェロシアン化コバルトの担持	
1.4.2 ストロンチウム除去のためのチタン酸ナトリウムの担持	
1.5 本論文の目的と構成	9
1.5.1 本論文の目的	
1.5.2 本研究の構成	
第1章の引用文献	11

第2章 セシウム除去用ハイブリッド吸着繊維の開発

2.1 緒言	23
2.2 実験	24
2.2.1 材料および試薬	
2.2.2 不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維の作製	
2.2.3 不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維の物性の測定	
2.2.4 バッチ法による海水からのセシウム吸着速度および吸着等温線の	

測定

2.3	結果と考察	26
2.3.1	吸着繊維の物性	
2.3.2	セシウムの吸着速度	
2.3.3	セシウムの吸着等温線	
2.4	結言	28
	第2章の引用文献	29

第3章 フェロシアン化コバルト析出担持の仕組み

3.1	緒言	37
3.2	実験	39
3.2.1	基材および試薬	
3.2.2	アニオン交換繊維へのフェロシアン化物イオンの担持	
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の担持	
3.2.4	アニオン交換繊維からのフェロシアン化物イオンの溶出	
3.2.5	繊維断面の元素分布の測定	
3.2.6	繊維の含水率の測定	
3.3	結果	42
3.3.1	アニオン交換繊維へのフェロシアン化物イオンの吸着モル比	
3.3.2	フェロシアン化物イオンの不溶性フェロシアン化コバルトへの転換率	
3.3.3	フェロシアン化物イオンと塩化物イオンとの交換率	
3.3.4	繊維断面の元素分布	
3.3.5	繊維の含水率の変化	
3.4	考察	44
3.4.1	アニオン交換繊維へのフェロシアン化コバルト担持の仕組み	
3.4.2	グラフト鎖と Co-FC との相互作用	

3.4.3 グラフト鎖の利点	
3.5 結言	46
第3章の引用文献	46

第4章 ストロンチウム除去用ハイブリッド吸着繊維の開発

4.1 緒言	57
4.2 実験	58
4.2.1 試薬と試料	
4.2.2 チタン酸ナトリウム担持繊維の作製	
4.2.3 回分試験による Sr 除去速度および選択性の評価	
4.2.4 チタン酸ナトリウム担持繊維の物性の測定	
4.3 結果と考察	61
4.3.1 イオン交換繊維へのチタン種イオンの吸着	
4.3.2 Sr 除去能からの ST 繊維作製経路の選定	
4.3.3 SSS-p-ST 繊維の観察	
4.3.4 海水中でのストロンチウム高速除去の実証	
4.4 結言	62
第4章の引用文献	62

第5章 含水酸化チタンの析出担持の仕組み

5.1 緒言	71
5.2 実験	72
5.2.1 基材および試薬	
5.2.2 カチオン交換グラフト鎖の付与	
5.2.3 カチオン交換グラフト鎖へのチタンイオン種の固定	
5.2.4 カチオン交換グラフト鎖への含水酸化チタンの析出担持	
5.2.5 繊維の表面観察および繊維断面の元素分布の測定	

5.2.6	繊維の含水率の測定	
5.3	結果と考察	76
5.3.1	カチオン交換繊維へのチタンイオン種の吸着	
5.3.2	グラフト鎖への含水酸化チタンの析出担持	
5.3.3	繊維表面の観察	
5.3.4	含水酸化チタンの繊維への析出担持の仕組み	
5.4	結言	78
	第5章の引用文献	78

第6章 除染用吸着繊維の製造のための放射線グラフト重合装置

6.1	緒言	88
6.2	基材への放射線の照射	90
6.3	放射線グラフト重合製品と製造装置のまとめ	90
6.3.1	ボタン電池用隔膜：世界初の放射線グラフト重合製品	
6.3.2	イオン交換吸着多孔性中空糸膜：世界初の中空糸型吸着材料	
6.3.3	塩基性ガス吸着不織布：世界初の連続グラフト重合装置	
6.4	セシウム除去用の吸着繊維の大量製造装置の設計	94
6.5	吸着繊維の除染現場での利用	95
6.6	結言	95
	第6章の引用文献	95

第7章 総括と今後の展望

7.1	各章のまとめ	102
	第1章 序論	
	第2章 セシウム除去用ハイブリッド吸着繊維の開発	
	第3章 フェロシアン化コバルトの析出担持の仕組み	
	第4章 ストロンチウム除去用ハイブリッド吸着繊維の開発	
	第5章 含水チタン酸の析出担持の仕組み	

第6章 放射線グラフト重合での重合装置の設計	
7.2 本論文の意義と価値	104
7.2.1 工学的意義	
7.2.2 科学的価値	
7.3 今後の展望	105

謝辞

第1章 序論

1.1 背景

1.1.1 福島第一原発事故と汚染水

2011年3月11日に起きた東日本大震災にともなって、東京電力(株)福島第一原子力発電所で3基の原子炉内の燃料がメルトダウンするという事故が起きた(**Fig. 1-1**)。その直後から、放射性のヨウ素(^{131}I , 以下 I-131; 半減期 8 日), セシウム(^{137}Cs , 以下 Cs-137; 半減期 30 年), そしてストロンチウム(^{90}Sr , 以下 Sr-90; 半減期 29 年) が周辺環境に放出された。メルトダウンした燃料の冷却のため、初期には海水が使用され、現在は逆浸透 (RO) 膜処理装置を使って純水が循環使用されている。しかしながら、毎日 400 m^3 の地下水が流れ込み、その分、RO 膜処理後に毎日 400 m^3 の汚染水が発生する^{1,2)}。その多くが 1000 m^3 容量のタンクに貯留されている。

汚染水にはさまざまな放射性物質が溶け込んでいる。なかでも、放射性 Sr と Cs の濃度は高く、例えば、それぞれ 8×10^8 および $2 \times 10^4\text{ Bq/L}$ である²⁾。ここで、Bq (ベクレル) とは、放射性物質が 1 秒間に崩壊する原子の個数 (放射能) を表す単位である。濃度に換算すると、それぞれ 0.16 および $6.2 \times 10^{-6}\text{ mg/L}$ である。このうち、Cs 濃度は通常分離対象の濃度、例えば、超純水から除去すべき金属イオンの濃度 ppt (parts per trillion; 15niti

10^{-6} mg/L) レベルである。さらに、海水には非放射性 Sr や Cs が、それぞれ 8 および 0.0003 mg/L の濃度で溶存している。放射性物質を水中から除去することの難しさは、吸着材が放射性物質と非放射性物質とを識別できないので、放射性物質にとって非放射性物質が競合物質になることである。

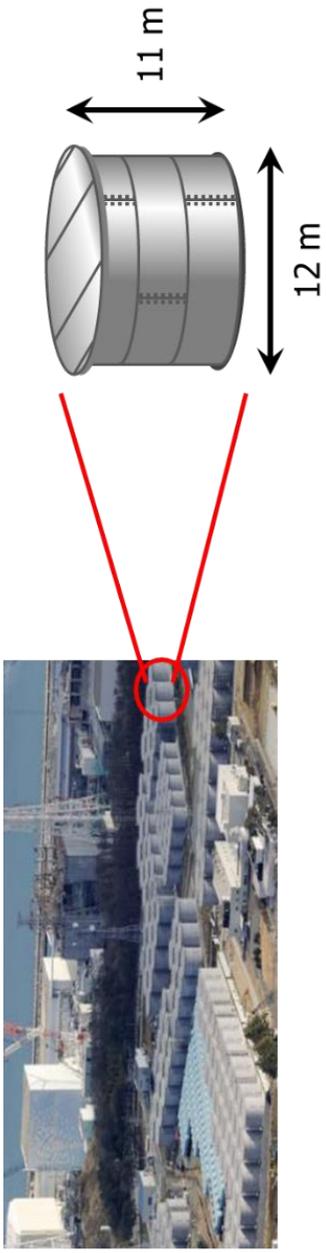
東京電力(株)福島第一原子力発電所で除染を待つ大量の汚染水は 2 種類ある²⁾。一つは 2014 年 1 月末現在、 38 万 m^3 に達しているタンク内に貯留された汚染水である (**Fig. 1-2**)。もう一つは 1 ~ 4 号機取水路前エリア内の 16 万 m^3 の汚染された海水である (**Fig. 1-3**)。

1.1.2 繊維状吸着材の提案

東電福島第一原発の汚染水の処理に対して “確実に、簡便に、安全に” 除染

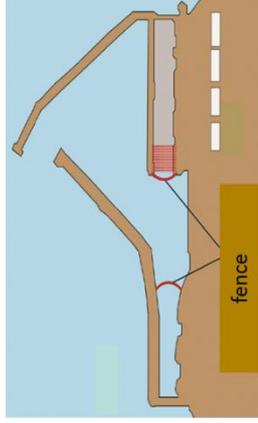


Fig. 1-1 Satellite photograph of TEPCO Fukushima Daiichi Nuclear Power Station
(14/3/2011, DigitalGlobe)



	conc. in tank [Bq/L] ([mg/L])	regulation conc. [Bq/L]	total mass
Cs-137	2×10^4 (6.2×10^{-6})	90	6.2 mg
Sr-90	8×10^8 (1.6×10^{-1})	30	160 g

Fig. 1-2 Concentrations of radioactive materials in contaminated-water tank



	conc. in seawater-intake area [Bq/L] ([mg/L])	regulation conc. [Bq/L]	total mass
Cs-137	76 (2.3×10^{-8})	90	Cs-137 : 3.7 mg
Sr-90	220 (4.4×10^{-8})	30	Sr-90 : 7.0 mg

Fig. 1-3 Concentration of radioactive materials in seawater-intake area of Reactor No.1 to 4 at TEPCO Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant

を実施できる吸着材や吸着方式が求められる。例えば、タンク内汚染水をポンプを使って抜き出して簡単に流通させる吸着材充填装置が望まれる。あるいは、汚染水中へ投入し、その後、吸着材を水中から回収する操作が簡便で、作業者の被ばくを最小限に抑えることが望まれる。さらに、放射性物質の吸着後に吸着材は放射性廃棄物となるため、放射性廃棄物として保管しやすい吸着材が好ましい。その点から、粒子や粉末状の吸着材は不適である。また、凝集沈殿法も泥（スラッジ）が発生するので不利である。

従来の吸着材の形状はほとんど粒子あるいはビーズである。その吸着材は円筒（カラム）に充填して利用される。この形状は、サイズ（粒径やビーズ径）を小さくして分離対象の拡散物質移動抵抗を低減させると、カラムの流動抵抗（圧力損失）が増加するというジレンマをもっている。繊維状吸着材は小さな粒子あるいはビーズをつなげた構造の吸着材であると見なせる³⁾ので、それは拡散物質移動抵抗の小さな吸着材であり、吸着速度が大きいのは当然である。また、繊維状吸着材はカラムへの吸着材の充填率を調節できる、言い換えると、粒子やビーズ状の吸着材が有するジレンマを回避できるという利点がある。本論文は、放射性物質除去用吸着繊維を放射線グラフト重合法を適用して作製することを提案する。

1.2 放射線グラフト重合

1.2.1 放射線グラフト重合法の分類⁴⁾

放射線グラフト重合法というのは、高分子材料に放射線（電子線またはガンマ線）を照射して、炭素と水素との結合を切断してラジカルをつくる。つぎに、そのラジカルを二重結合をもつビニルモノマーと接触させると、接ぎ木重合（以後、グラフト重合と呼ぶ）が開始し、接ぎ木高分子鎖（以後、グラフト鎖と呼ぶ）が成長し、やがて重合反応は停止する。放射線が高分子材料（基材と呼ぶ）にラジカルをつくることによって、グラフト重合が誘起されたのだから、放射線グラフト重合法（radiation-induced graft polymerization）と呼ばれている。

基材に生成したラジカルを開始点にして、ビニルモノマーとの接触によってグラフト重合が進む。ドライな状態（例えば、窒素雰囲気）でラジカルを基材に予めつくっておいて、その照射基材にビニルモノマーを気体あるいは液体と

して接触させるグラフト重合の手法を前照射グラフト重合法と呼ぶ。他方、基材を気体あるいは液体のビニルモノマー中に投入し、その後、そこへ放射線を照射してグラフト重合を進める手法を同時照射グラフト重合法と呼ぶ。

前照射と同時照射とでは前照射の方が便利である。照射だけしてラジカルを作って保存し、その後、グラフト重合を実施できるからである。時間的な余裕もできるし、空間的な余裕もできる。すなわち、照射装置とグラフト重合装置とを分けて作業を行える。ただし、前照射では照射後に基材にできたラジカルを保持する必要がある。基材のガラス転移温度よりも低い温度で照射基材を保存すると、ラジカルは減らない (Fig. 1-4)。同時照射では基材にだけでなく、ビニルモノマーにも放射線が当たるので、グラフト重合も起きるが、ビニルモノマー同士だけで重合してホモポリマーを生成する可能性がある。前照射ではホモポリマーは生成しにくい。

ビニルモノマーが揮発性であるときには、気相でグラフト重合をおこなうことができる。一方、液相でグラフト重合をおこなうときには、ビニルモノマーをそのままでも、溶媒で希釈しても使用できる。液相グラフト重合法では、ビニルモノマーの濃度を調節してグラフト重合の速度を制御できる。また、溶媒の種類を選んで基材への浸み込みの程度を調節できる。もちろん、気相でも液相でも、反応温度はグラフト重合の速度やグラフト鎖の性質を決める重要な因子である。前照射液相グラフト重合法を採用している例が圧倒的に多い。

1.2.2 材料作製経路の工夫⁴⁾

捕捉対象イオンを取り巻く状況によって、イオン交換基、キレート形成基、疎水性基、あるいはアフィニティリガンドを選び出し、グラフト鎖に官能基として導入する。または、抽出試薬や無機化合物を吸着材料としてグラフト鎖に担持する。逆に、捕捉対象でないタンパク質をできるかぎり捕捉しないように、言い換えると、タンパク質が表面に吸着しないように、親水性基や両性電解質をグラフト鎖に導入することもある。

基材の形状と材質が決まり、対象イオンを捕捉する官能基が決まる。つぎに、放射線グラフト重合法を組み込んで作製経路を決定する。多くのビニルモノマーが産業用に製造されている。もともとイオン交換基を有しているビニルモノ

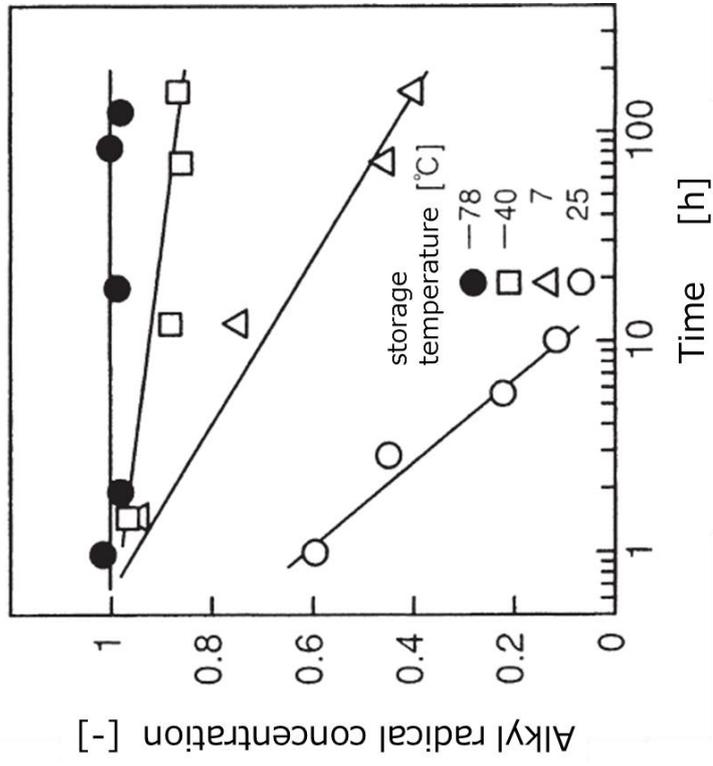


Fig. 1-4 Decay of alkyl Dependence of alkyl radicals
at various storage temperature

マーをグラフト重合すると、容易にイオン交換体を作れるので便利である。例えば、6-ナイロン繊維を基材に選ぶと、照射後、スチレンスルホン酸ナトリウム ($\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, sodium styrene sulfonate, 略して SSS) やビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド ($\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$, vinylbenzyltrimethyl ammonium chloride, 略して VBTAC) の水溶液に浸すだけでイオン交換繊維を作製できる (Fig. 1-5)。しかし、基材が疎水性高分子であると親水性ビニルモノマーは反応しにくい。そこで、ビニルモノマー溶液に、基材にグラフト重合しやすいビニルモノマー、例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) やアクリル酸 ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) を混ぜて、親水性ビニルモノマーを先にグラフト重合させて、基材の親水性を増しておき、そこへイオン交換基を有するビニルモノマー、例えば、スチレンスルホン酸ナトリウム (略して SSS, $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) をグラフト重合させる。

疎水性の基材 (例えば、ポリエチレン製の基材) に官能基を導入するときにビニルモノマーとしてグリシジルメタクリレート (glycidyl methacrylate, GMA, 試薬名はメタクリル酸グリシジル) が多用されている。GMA グラフト鎖のエポキシ基に適当な化合物を付加反応させて、言い換えると、エポキシ環を開環させて、さまざまな官能基をグラフト鎖に導入できる (Fig. 1-6)。GMA 高分子鎖の反応の豊富さについては、F. Svec の研究グループによる多くの報告がある^{5,6)}。アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、チオール基 ($-\text{SH}$)、アルコール性水酸基 ($-\text{OH}$) を含む化合物ならエポキシ基に付加する。GMA は、官能基を導入するための前駆体となるので、前駆体モノマーと呼ばれたり、さまざまな化合物と反応するので、反応性モノマーとも呼ばれたりする。

1.2.3 グラフト率

基材にグラフト鎖が付与され、グラフト鎖へ官能基が導入されても、捕捉対象への吸着材の「種類」が決定されたにすぎない。そこで、「量」言い換えると、「官能基密度」が大切である。官能基密度は、捕捉対象に対する吸着材の吸着容量に直接に関わり、吸着速度に間接的に関わる。

グラフト鎖の量は、グラフト率で規定する。グラフト率を基材に対するグラ

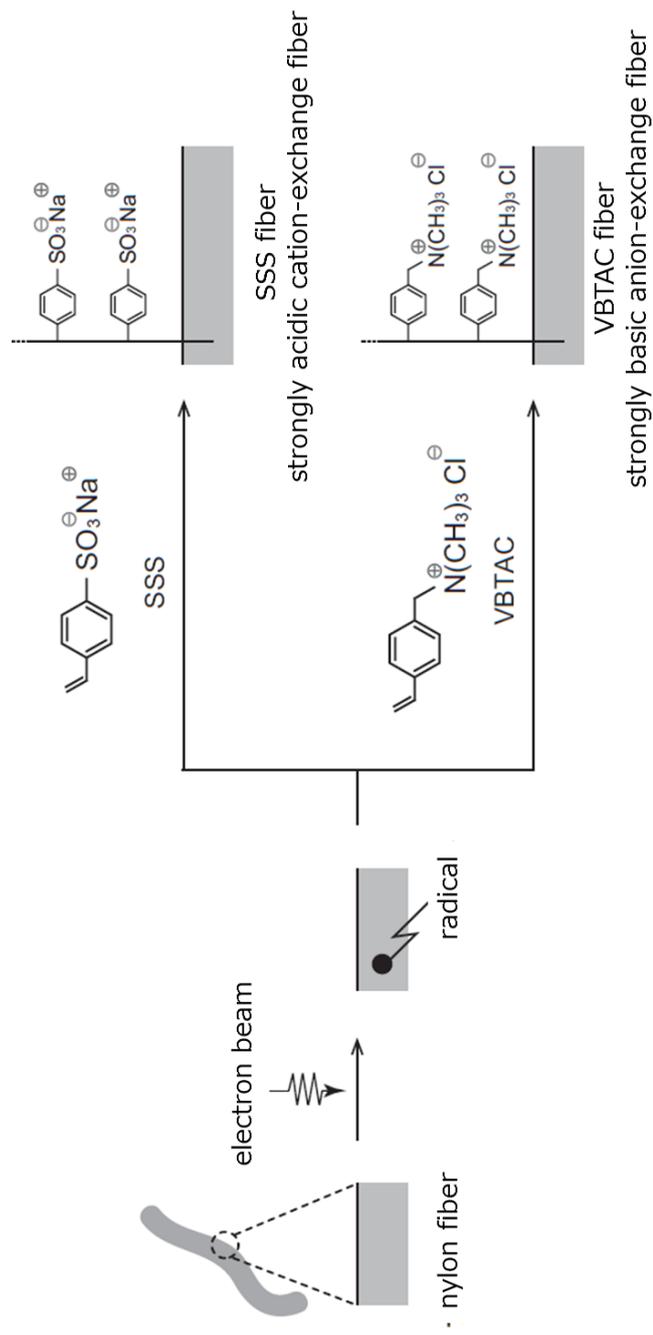


Fig. 1-5 Preparation schemes for ion-exchange fibers by radiation-induced graft polymerization

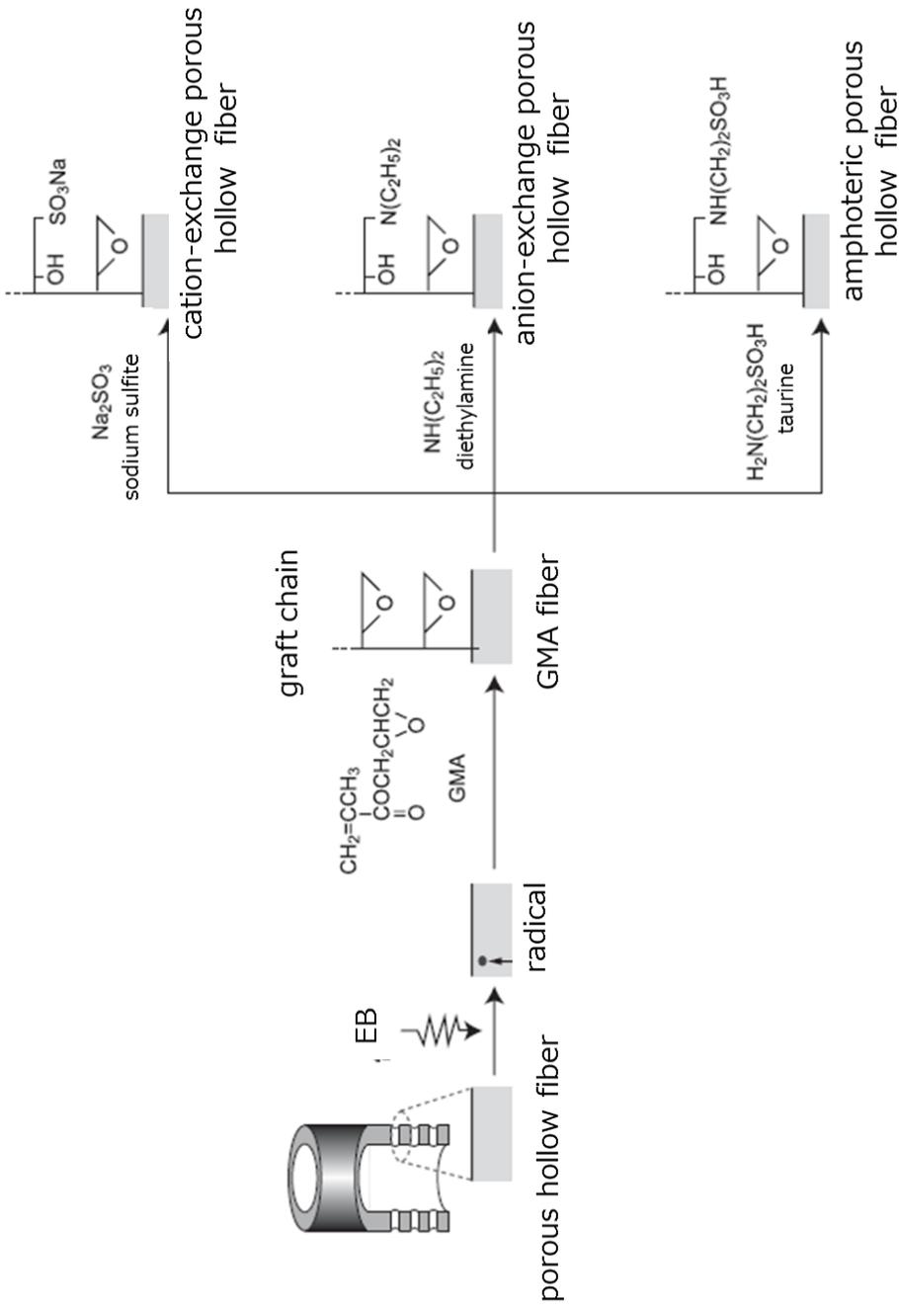


Fig. 1-6 Preparation schemes for ion-exchange fibers by radiation-induced graft polymerization

フト鎖の重量増加率と定義する。式で表わすと、

$$\begin{aligned}\text{グラフト率 [\%]} &= 100 (\text{グラフト鎖の重量}) / (\text{基材の重量}) \\ &= 100 (W_1 - W_0) / W_0\end{aligned}\quad (1-1)$$

ここで、 W_0 および W_1 は、それぞれ基材およびグラフト重合後の材料の重量である。グラフト率が 100% ということは、基材と同じ重量のグラフト鎖が付与されたということである。言い換えると、材料の重量がグラフト重合によって 2 倍になったということになる。

用途に合った基材の形状や材質を選んでグラフト重合を適用する。吸着材を作製するには、基材の表面だけを改質するのではなく、基材の体積全体を改質する。そのため、グラフト率が数% ということではなく、普通に 100% 程度はある。幹と同じ重量の枝が生えた木を思い描くと、幹は枝にかくれて見えにくくなっている状況である。幹は形と強度を担い、枝は分離や反応の機能を担う。グラフト率を 200, 300% と増やすことはできるが、そうなると、基材は膨らみ、強度は弱る。機能と強度を両立させる適当なグラフト率が見出せるはずである。

1.2.4 モル転化率

ビニルモノマーとしてグリシジルメタクリレート (GMA) を使う放射線グラフト重合法によって吸着材を作製する典型的な経路を Fig. 1-6 に示す。まず、高分子製の出発材料 (基材) を選んで、放射線を照射し、ラジカルを作る。そのラジカルに GMA を接触させて、接ぎ木高分子鎖 (GMA グラフト鎖) を付与する。このエポキシ基を有するグラフト鎖に適当な試薬を反応させて、官能基を導入する。例えば、この図の中段の経路では、ジエチルアミン ($\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) を反応させて、弱塩基性アニオン交換基であるジエチルアミノ基 ($-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) を導入している。

付与された GMA グラフト鎖中のエポキシ基の一部が官能基へ転化したとき、その度合いをモル転化率と定義する。式で表わすと、

$$\begin{aligned}
 \text{モル転化率 [\%]} &= 100 (\text{導入された官能基のモル数}) \\
 &\quad / (\text{反応前のエポキシ基のモル数}) \\
 &= 100 [(W_2 - W_1)/M_{\text{HR}}]/[(W_1 - W_0)/142] \quad (1-2)
 \end{aligned}$$

ここで、 W_2 は官能基導入後の材料の重量である。 M_{HR} は化合物 HR の分子量である。この式の分母にある数値 142 は GMA の分子量である。化合物 HR が付加するエポキシ基の開環反応の都合のよい点は副反応も逐次反応も起きない点である。したがって、材料の重量の増加分を追跡すると官能基密度を簡単に算出できる。エポキシ基をすべて官能基へ転化させるとモル転化率は 100% である。そうでないときには、残りのエポキシ基をそのままに放っておく場合と、さらに異なる官能基に転化して、グラフト鎖中に 2 つの官能基を共存させる場合がある。

1.2 グラフト重合材料の構造

1.3.1 結晶部と非晶部

「接ぎ木 (グラフト)」という意味から、**Fig. 1-7(a)**のように、グラフト鎖を幹ポリマーの表面からのみ生えているように描くことが多い。しかしながら、これは正しい描写ではない。基材としてポリエチレン製多孔性中空糸膜を選び、前照射液相グラフト重合法によって GMA をグラフト重合した場合を例にしてグラフト重合材料の構造を考える。まず、放射線の照射を受ける側の高密度ポリエチレン。エチレンの基本ユニットが繰り返された鎖が折り畳まれてラメラをつくる。ラメラが集まって結晶部をつくる。完全結晶はできずに、鎖が折り畳まれ損なって緩んだ部分として非晶部をつくる。全体に対する結晶部の重量割合を結晶度と定義している。

多孔性中空糸膜の内径、外径は、それぞれ 2, 3 mm である。電子線あるいはガンマ線のエネルギーによってラジカル生成の深さを決めることができる。十分なエネルギーでの照射によって、結晶部と非晶部からなるマトリクス (基材の高分子部分をさす) の全体に均一にラジカルを生成できる。ラジカルの多くは炭素と水素の結合が切れてできるアルキルラジカルである。

結晶部にラジカルはできるけれども、そこへビニルモノマーは侵入し接近で

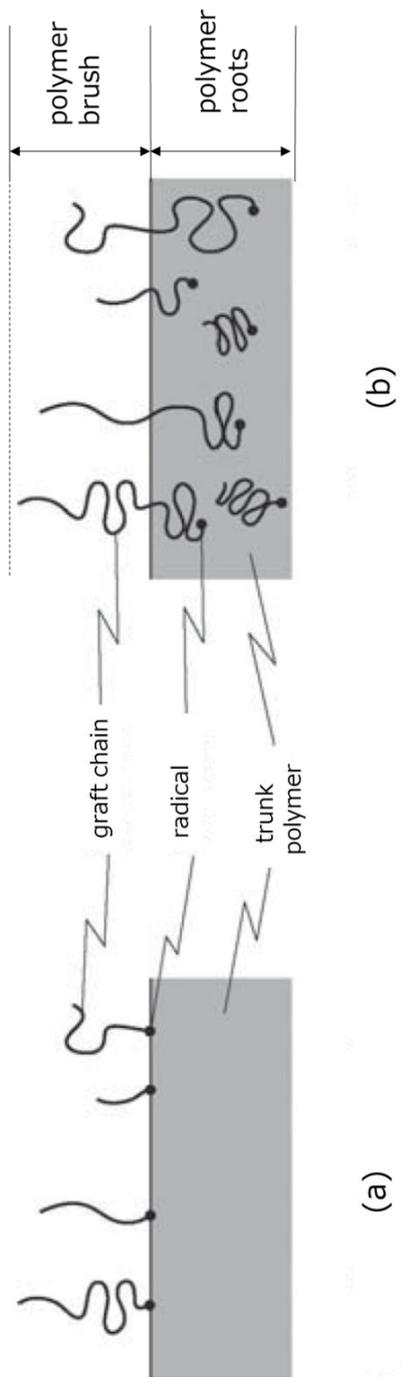


Fig. 1-7 Schematic illustration of brush and root

きない。ビニルモノマーの分子サイズが結晶部の折り畳まれた高分子鎖の間隔より大きいからである。したがって、グラフト重合は、結晶部の表面にあるラジカルから、あるいは非晶部のラジカルから始まる。ビニルモノマーが次々に重合してグラフト鎖は成長する。マトリクス内に留まるグラフト鎖もあれば、マトリクスを突き抜けて多孔性中空糸膜の孔内へ突き出たグラフト鎖もある (Fig. 1-7(b))。

1.3.2 ポリマーブラシとポリマールーツ

多孔性中空糸膜の内部の孔表面から孔内へ突き出た GMA グラフト鎖に官能基が導入されると、多孔性中空糸膜の透過流束やタンパク質吸着量が大きく変化する。一方、グラフト鎖が埋め込まれたマトリクスへはタンパク質はそのサイズからして侵入できない。埋め込まれたグラフト鎖は透過流束やタンパク質吸着量には直接は関わらない。

基材の任意の場所から成長したグラフト鎖のうち、孔表面から孔内へ突き出たグラフト鎖の部分をポリマーブラシと呼ぶ。一方、マトリクスに埋め込まれた部分をポリマールーツと名付ける⁷⁻⁹⁾。一本のグラフト鎖を、つながっているのに、担当する仕事異なるから高分子のマトリクスの外部にあるのか内部にあるのかによって空間的にポリマーブラシとポリマールーツとに分けたわけである。プラズマ、光、または化学薬品によってラジカルをつくってグラフト鎖を生やした材料ではポリマールーツはほとんどなく、ポリマーブラシが大半である。したがって、ポリマールーツというのは放射線グラフト重合に特有の用語である。

ポリマーブラシとポリマールーツの割合は基材の材質、モノマーや溶媒の種類、重合条件などによって変化する。ポリマールーツは無用の長物というわけではない。低分子量のイオンは、ポリマーブラシはもちろんポリマールーツに導入された官能基に接近し結合できる。また、ポリマールーツは基材全体を膨らませ、ポリマーブラシによって孔が埋まるのを防いで、多孔構造を保持するという大切な役割を果たしている。

1.4 放射線グラフト重合法による吸着繊維の作製

筆者らの研究グループは、水中からの放射性物質の除去に無機化合物を担持した繊維状吸着材（以後、吸着繊維と呼ぶ）を提案する。吸着繊維は除染現場に合わせて、ワインドフィルタ、組み紐などの繊維集合体に成型して利用しやすいこと、さらに、放射性物質を吸着後に繊維集合体としてまとまっていて廃棄しやすいことも有利である。東日本大震災直後から、水中の放射性セシウム（Cs-137）およびストロンチウム（Sr-90）を除去できる吸着繊維を、放射線グラフト重合法を適用して作製する経路を探索した¹⁰⁾。その経路を基にして、ベンチャー企業（㈱環境浄化研究所）が吸着繊維の大量生産体制を整えた（Fig. 1-8）¹¹⁾。2013年6月から、3号機取水口の前の海水中に吸着繊維の組み紐集合体が試験的に投入されている¹²⁾（Fig. 1-9）。

本論文では、放射線グラフト重合法^{13,14)}での出発材料（基材）として市販の6-ナイロン繊維（以後、ナイロン繊維と略記）を採用し、放射性物質を吸着する無機化合物をその繊維に担持（固定）した。

1.4.1 セシウム除去のための不溶性フェロシアン化コバルトの担持

セシウム（Cs）はアルカリ金属に属し、水中で Cs⁺の形態で溶存している。海水のような高塩濃度水溶液中で Na⁺、K⁺、Li⁺といった夾雑イオンの中から選択的に Cs⁺を捕捉する物質として不溶性フェロシアン化金属（M₂[Fe(CN)₆]）が報告されている¹⁵⁾。ここで、Mは2価の金属を表し、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、そして鉄（Fe）が挙げられる。例えば、ヘキサシアノ鉄酸カリウム〔フェロシアン化カリウム（K₄[Fe(CN)₆]）〕水溶液に、塩化コバルト（CoCl₂）水溶液を添加すると沈殿生成によって不溶性ヘキサシアノ鉄酸コバルト（フェロシアン化コバルト）を作製できる。得られる沈殿は、直径が数十μm程度の微粉末¹⁶⁾であり、液中へ投入する、あるいはカラムに充填する吸着材には適さない。

適当な固体の内部あるいは表面に不溶性フェロシアン化金属を固定（担持と呼ぶ）してセシウム除去用の吸着材が作製されてきた。1965年に、Watari&Izawa¹⁷⁾は市販のアニオン交換樹脂ビーズにフェロシアン化物イオン（Fe(CN)₆⁴⁻）を吸着させた後に、硝酸銅溶液と接触させて、不溶性フェロシアン化銅の沈殿を担持させた。その後、Mimura et al.^{18,19)}によって、ゼオライトやシリカゲルに不溶性フェロシアン化ニッケルが担持され、得られた吸着材の



6-nylon fiber
in bobbin shape



reactor



adsorptive fiber
in bobbin shape

Fig. 1-8 Reactor for mass-production of adsorptive fibers in a bobbin shape

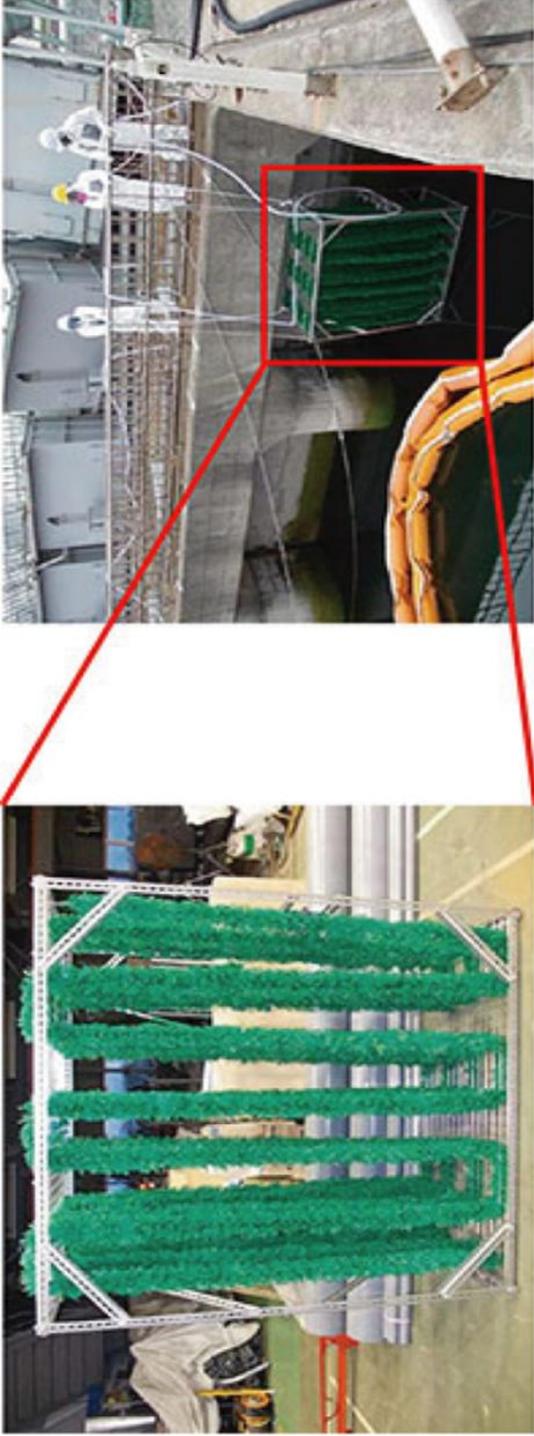


Fig. 1-9 Immersion of a braid of adsorptive fiber into seawater-intake pit of TEPCO Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant

セシウム除去性能が報告されている。本論文では、ナイロン繊維に付与したグラフト鎖にフェロシアン化コバルトを担持した。

1.4.2 ストロンチウム除去のためのチタン酸ナトリウムの担持

海水あるいはタンク内汚染水の中から放射性ストロンチウムを除去するのは、放射性セシウムを除去するのに比べて、次の2点から難度が高い。(1)海水中にはもともと約 8 mg/L の非放射性ストロンチウムが溶けている。そこに、原発事故で生じた放射性ストロンチウム (Sr-90) が追加されて溶ける。吸着材は放射性 Sr と非放射性 Sr とを識別できないので両方とも捕捉する必要がある。(2)海水中には Sr と同類のアルカリ土類金属である Mg, Ca が、それぞれ 1400 と 400 mg/L の濃度で溶けている。言い換えると、モル濃度で Mg, Ca がそれぞれ Sr の 640, 110 倍溶けている。Sr-90 にとっては、非放射性ストロンチウムが夾雑物質であり、さらに Mg や Ca という夾雑物質がそれに加わる。

海水中でストロンチウムに対して選択吸着性のある無機化合物としてチタン酸ナトリウム ($\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) が報告されている²⁰⁾。市販されている Sr 除去用吸着材は『SrTreat』²¹⁾という商品名のチタン酸ナトリウムからできている粒子である。本論文では、ナイロン繊維に付与したグラフト鎖にチタン酸ナトリウムを、不溶性フェロシアン化コバルトを担持した場合と同様に担持した。

1.5 本論文の目的と構成

1.5.1 本論文の目的

放射線グラフト重合法によって、これまでに、多孔性中空糸膜²²⁾、多孔性シート²³⁾、あるいは非多孔性フィルム²⁴⁾を基材に選んでエポキシ基を有するグラフト鎖を付与した後、そのエポキシ環の開環反応によって分離を担うさまざまな官能基 (イオン交換基²⁵⁾、キレート形成基²⁶⁾、疎水性リガンド²⁷⁾、およびアフィニティリガンド²⁸⁾) を導入した例が報告されている。そのときにはグラフト鎖に導入された官能基が分離の主役であった。しかしながら、本論文で対象としている除染といった難度の高い分離に対して、こうした官能基では対処できなかった。

セシウムやストロンチウムを選択的に捕捉するには無機化合物の利用が必須になった。本論文で作製したグラフト材料では、分離や反応を担う主役は、不

溶性フェロシアン化コバルトとチタン酸ナトリウムである。グラフト鎖はそれらを固定（担持）するために働く脇役である。こうしたハイブリッド材料を開発した研究はこれまでにない。

荷電性グラフト鎖上のイオン交換基は互いに静電反発して伸長するので、グラフト鎖間に空間が形成される。その空間へ無機化合物微結晶を固定できる。用途に適した形状をもつナイロン繊維と、放射性セシウムやストロンチウムの除去に適した機能をもつ無機化合物、という組み合わせのハイブリッド材料を作り出すのにグラフト鎖がそれらを結び付けるのに役立っている。

本論文の目的は、つぎの3点である。

- (1) セシウムイオンを選択的に捕捉するための繊維状吸着材として不溶性フェロシアン化コバルトを繊維に担持する作製経路を確立し、その担持の仕組みを明らかにすること。
- (2) ストロンチウムイオンを選択的に捕捉するための繊維状吸着材としてチタン酸ナトリウムを繊維に担持する作製経路を確立し、その担持の仕組みを明らかにすること。
- (3) 上記の吸着繊維を、福島第一原発内の汚染水処理に役立てるために、大量製造装置を設計すること。

1.5.2 本研究の構成

汚染水から放射性のセシウムおよびストロンチウムを除去するために、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の微粒子をナイロン繊維に担持した。ここではまず、強塩基性アニオン交換基や強酸性カチオン交換基を有するグラフト鎖をナイロン繊維に付与した。その荷電性グラフト鎖からなる『グラフト鎖相』は、不溶性フェロシアン化コバルトやチタン酸ナトリウムが沈殿生成反応によって析出する場を与えた。得られた無機化合物担持吸着繊維を水中に浸すと、セシウムやストロンチウムのイオンはイオン交換反応に基づいて、グラフト鎖相内に担持された無機化合物の結晶内に捕捉される。こうした担持の仕組みや得られた吸着繊維の物性や吸着性能を調べ、さらに除染現場に持ち込めるように大量製造装置を設計しているのが本論文である。

本論文は7章からなる（Fig. 1-10）。第1章の序論では、本研究の背景とな

っている原発内の除染現場，放射線グラフト重合法の特徴，および除染材料について記述し，さらに本論文の特徴や構成を述べた。第2章では，セシウムの除去をめざして不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維を作製し，その吸着特

放射線グラフト重合法による放射性物質除去用吸着繊維の開発

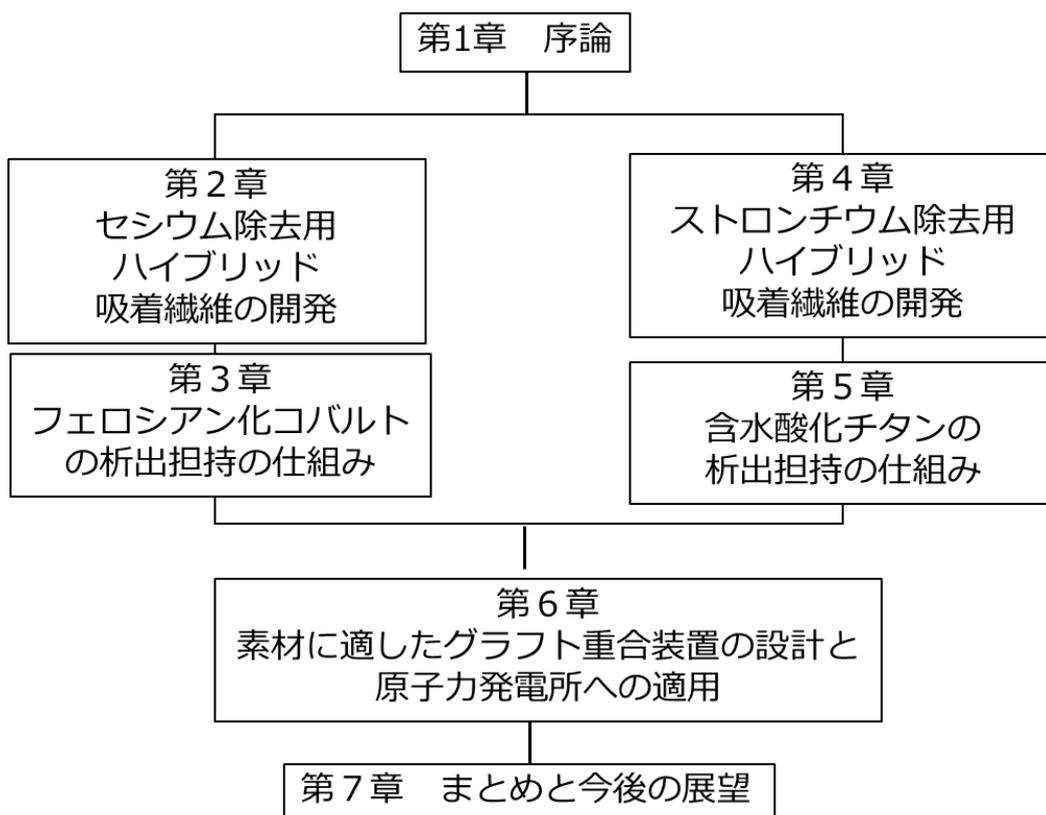


Fig. 1-10 本論文の構成

性を調べた。第3章では、フェロシアン化コバルトの担持の仕組みを定量的に調べた。第4章では、ストロンチウムの除去をめざしてチタン酸ナトリウム担持繊維の作製経路を確立した。第5章では、チタン酸ナトリウムの担持の仕組みを定量的に調べた。第6章では、無機化合物担持吸着繊維を東京電力(株)福島第一原子力発電所の除染現場に供給するための大量製造装置を設計した。第7章では、本研究を総括した。

第1章の引用文献

- 1) 東京電力株式会社ホームページ, 福島第一原子力発電所における高濃度の放射性物質を含むたまり水の貯蔵および処理の状況について (第118報)
(2013年9月25日)
http://www.tepco.co.jp/cc/press/betu13_j/images/130925j0201.pdf
- 2) 資源エネルギー庁 IRID, 汚染水問題への対応に係る技術提案募集についてのワークショップ資料(2013年10月2日)
- 3) K. Ikeda, D. Umeno, K. Saito, F. Koide, E. Miyata, and T. Sugo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 5727-5732(2011).
- 4) 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).
- 5) J. Kalal, F. Svec, and V. Marousek, *J. Polym. Sci.*, **47**, 155-166(1974).
- 6) H. Hrudkova, F. Svec, and J. Kalal, *Br. Polym. J.*, **9**, 238-240(1977).
- 7) S. Uchiyama, R. Ishihara, D. Umeno, K. Saito, S. Yamada, H. Hirota, and S. Asai, *J. Chem. Eng. Japan*, **46**, 414-419(2013).
- 8) R. Ishihara, S. Uchiyama, H. Ikezawa, S. Yamada, H. Hirota, D. Umeno, and K. Saito, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 12582-12586(2013).
- 9) 新出 拳, 河合(野間)繁子, 梅野太輔, 斎藤恭一, *Membrane (Maku)*, **39**, 258-263(2014).
- 10) 斎藤恭一, 化学, **67**, 35-37(2012).
- 11) 斎藤恭一, 日本機械学会誌, **115**, 398-399(2012).
- 12) 東京電力株式会社, 環境線量低減対策分野の資料「繊維状吸着材浄化装置

の設置」(2013年6月20日)

- 13) 斎藤恭一, 須郷高信, 猫とグラフト重合, 丸善(1996).
- 14) 斎藤恭一, 須郷高信, グラフト重合のおいしいレシピ, 丸善(2006).
- 15) 竹下健二, 尾形剛志, 日本イオン交換学会誌, **23**, 1-5(2012).
- 16) 三村 均, 山岸 功, 日本イオン交換学会誌, **23**, 6-20(2012).
- 17) K. Watari and M. Izawa, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **2**, 321-322(1965).
- 18) H. Mimura, M. Kimura, K. Akiaba, and Y. Onodera, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **35**, 392-395(1998).
- 19) H. Mimura, M. Kimura, K. Akiaba, and Y. Onodera, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **17**, 403-417(1999).
- 20) J. Letho and A. Clearfield, *J. Radionucl. Chem.*, **118**, 1-13(1987).
- 21) J. Letho, L. Brodtkin, and R. Harjula, *Nucl. Technol.*, **127**, 81-87(1999).
- 22) H. Yamagishi, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, and I. Ishigaki, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2234-2237(1991).
- 23) K. Yamashiro, K. Miyoshi, R. Ishihara, D. Umeno, K. Saito, T. Sugo, S. Yamada, H. Fukunaga, and M. Nagai, *J. Chromatogr. A*, **1176**, 37-42(2007).
- 24) 斎藤恭一, 三好和義, *Membrane (Maku)*, **36**, 50-56(2011).
- 25) S. Matoba, S. Tsuneda, K. Saito, and T. Sugo, *Bio/Technol.*, **13**, 795-797(1995).
- 26) 金 慶子, 萩原京平, 梅野太輔, 斎藤恭一, 須郷高信, *Membrane (Maku)*, **34**, 233-238(2009).
- 27) N. Kubota, M. Kounosu, K. Saito, K. Sugita, K. Watanabe, and T. Sugo, *Biotechnol. Prog.*, **13**, 89-95(1997).
- 28) S. Nishiyama, A. Goto, K. Saito, K. Sugita, M. Tamada, T. Sugo, T. Funami, Y. Goda, and S. Fujimoto, *Anal. Chem.*, **74**, 4933-4936(2002).

第2章 セシウム除去用ハイブリッド吸着繊維の開発

2.1 緒言

東日本大震災後に、東京電力福島第一原子力発電所から、多量の放射性物質が環境中に放出された。おもな放射性物質として、ヨウ素-131, セシウム-134, -137, およびストロンチウム-90 が挙げられる。なかでも、放射性セシウム-137 (Cs-137) は半減期が 30 年であり、環境中からの除去が急務となっている。放出されたセシウムは、原発周辺の海水中に、あるいは田畑、学校プールなどの水中に、イオンや懸濁物として存在する。イオンとして水中に溶存するセシウム (Cs^+) を除去するには、吸着材を使った吸着法が有効である。

これまでに、水中からのセシウム除去用の吸着材として、ゼオライト¹⁾、不溶性フェロシアン化金属²⁻⁷⁾、および不溶性フェロシアン化金属を担持したイオン交換樹脂ビーズ⁸⁻¹³⁾、シリカゲル^{14,15)}、そしてゼオライト¹⁶⁾が報告されてきた。不溶性フェロシアン化金属は、微粒子であるため、充填塔に詰めて使用できない。そこで、凝集沈殿の操作が必要となる。また、不溶性フェロシアン化金属担持イオン交換樹脂ビーズは、不溶性フェロシアン化金属を多孔性イオン交換樹脂ビーズの内部に担持させて得られる^{8,9)}。したがって、ビーズ内部へのセシウムの拡散に時間を要し、総括の吸着速度が低下するという欠点がある。

筆者らは、無機化合物(不溶性フェロシアン化金属)を有機化合物(合成繊維)に担持したハイブリッド吸着繊維を提案している¹⁷⁾。放射線グラフト重合法¹⁸⁾を適用して、不溶性フェロシアン化コバルト ($\text{K}_2[\text{CoFe}(\text{CN})_6]$) の微粒子をナイロン繊維の表面に担持した繊維状のハイブリッド吸着材を作製した。実験室規模での吸着繊維の作製経路を見出している¹⁷⁾が、除染現場、特に海水や高塩濃度の汚染水へ吸着繊維を適用するには、大量の吸着繊維が必要である。

本章の目的は次の3点である。(1)ハイブリッド吸着繊維の大量製造を可能にすること、(2)ハイブリッド吸着繊維の熱分解挙動を調べること、および(3)海水中でのセシウム除去速度および吸着等温線を測定することである。

2.2 実験

2.2.1 材料および試薬

グラフト重合用の基材として市販の6-ナイロン繊維（東レ^(株)製，繊維直径 40 μm ）を用いた。アニオン交換基を有するビニルモノマーとしてジメチルアミノエチルメタクリレート（ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ，以後，DMAEMA と呼ぶ）を東京化成工業^(株)から購入し，そのまま使用した。フェロシアン化カリウムおよび塩化コバルトは和光純薬工業^(株)から購入した。海水として神奈川県小田原沖の海水を採取し，ろ過して使用した。人工海水の調製には，^(株)マリン・テック製 SEALIFE を使った。ゼオライトには mordenite（^(株)共成レンテム，とかちゼオライト）を使用した。

2.2.2 不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維の作製

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. 2-1** に示す。作製経路は4つの工程からなる。作製条件の詳細は Ishihara et al.¹⁷⁾ に従った。(1) 照射：6-ナイロン繊維（以後，ナイロン繊維）に電子線またはガンマ線を照射し，ラジカルを生成した。照射量を 40 kGy とした。(2) グラフト重合：ラジカルを開始点として，DMAEMA をグラフト重合し，アニオン交換繊維を作製した。得られた繊維を DMAEMA 繊維と呼ぶ。ここで，グラフト高分子鎖の重量を基材のナイロン繊維の重量で割った値に 100 を掛けてグラフト率と定義し，40% に設定した。(3) フェロシアン化イオンの固定：DMAEMA 繊維を 0.015 M 塩酸を使ってコンディショニングして Cl 型にした後，フェロシアン化物イオンをグラフト高分子鎖に塩化物イオンとのアニオン交換によって吸着させた。(4) 不溶性フェロシアン化金属の担持：塩化コバルト（ CoCl_2 ）と塩化カリウム（KCl）との混合水溶液を接触させて，フェロシアン化物イオンとコバルトイオンとの沈殿反応を起こして，不溶性フェロシアン化コバルトを繊維に担持した。このとき KCl 濃度を 0 または 0.25 M とした。得られた繊維を DMAEMA-KCo-HCFe(x)

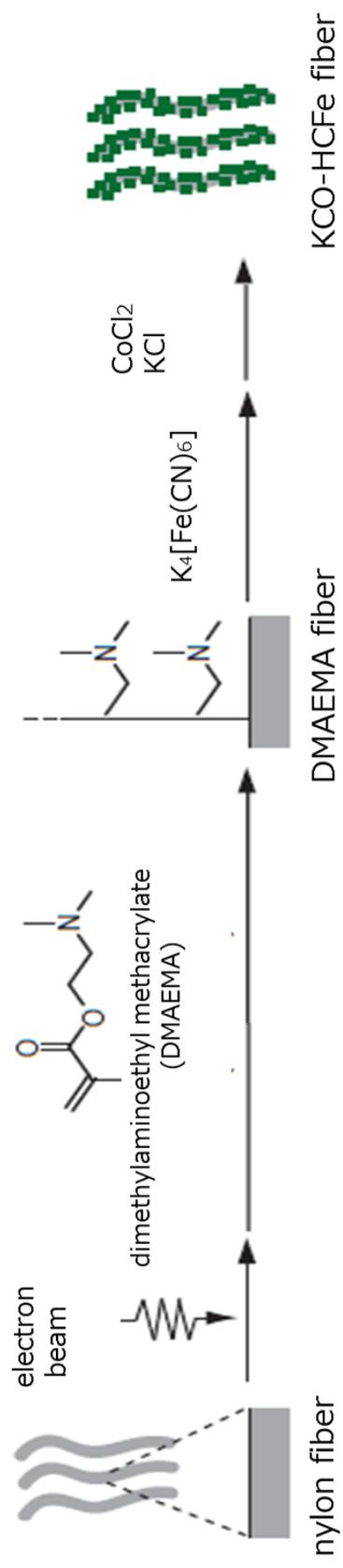


Fig. 2-1 Preparation scheme of potassium cobalt hexacyanoferrate-impregnated fiber

繊維と呼ぶ。ここで、KCo-HCFe は potassium cobalt hexacyanoferrate の略号である。また、()内の記号 x は KCl 濃度を表わす。

東京電力福島第一原子力発電所の周辺で発生するセシウム汚染水の除染には、セシウム除去用吸着材が大量に必要となることを考慮して、上記の作製経路を経て、1回で約 100kg の DMAEMA-KCo-HCFe(x)繊維を製造する装置を設計した (Fig. 2-2)。繊維への染色技術を活用して、Fig. 2-2 中に示すボビンの形状をしたナイロン繊維から、ボビンの形状の DMAEMA-KCo-HCFe(x)繊維を製造し、そのボビンから必要量の繊維を取り出して、以下の物性やセシウム吸着性能の評価をおこなった。

2.2.3 不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維の物性の測定

DMAEMA-KCo-HCFe(x)繊維の断面を走査電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDS, 日本電子(株)JSM-6510A) を使って観察し、繊維断面の鉄およびコバルトの元素分布を調べた。DMAEMA-KCo-HCFe(x)繊維を合成空気 ($N_2:O_2 = 79:21$) 中に置き、 500°C で熱分解させ、発生した気体成分を熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析 (Py-GC-MS) 装置 (フロンティア・ラボ(株)PY-2020iD と日本電子(株)JMS-AM II) を使って測定した。また、ナイロン、DMAEMA、および DMAEMA-KCo-HCFe(x) 繊維を 500°C まで加熱して重量変化を追跡した。

2.2.4 バッチ法による海水からのセシウム吸着速度および吸着等温線の測定

海水中からのセシウム除去性能を評価するため、本章で作製した吸着繊維へのセシウムの吸着速度および吸着等温線を測定した。ここでは、日本原子力学会のデータベースにある「福島第一原子力発電所内汚染水処理技術のための基礎データ」¹⁹⁾ に記載されている試験方法と同一条件で評価した。すなわち、セシウム濃度が 10 mg-Cs/L となるように海水に塩化セシウムを溶解させ、セシウム溶液とした。セシウム溶液 10 mL に繊維 0.1 g を投入し、 25°C 、 100 rpm



bobbin of Nylon fiber



bobbin of KCo-HCFe fiber

Fig. 2-2 Reactor for production of potassium cobalt hexacyanoferrate-impregnated fiber on a scale of 100 kg

で攪拌した。セシウム溶液重量を繊維重量で割った値を固液比と定義すると100と算出された。所定時間ごとに液を採取して、セシウムをICP-MSによって定量した。セシウムの検出限界は0.2 ppmであった。

セシウム濃度が0.5~10 ppmの範囲になるように人工海水に塩化セシウムを溶かして、繊維を投入して攪拌した。24時間後に、液を採取し、セシウムを定量し、セシウム濃度の減少量から繊維へのセシウム吸着量を算出した。

2.3 結果と考察

2.3.1 吸着繊維の物性

ポビンの形状をしたナイロン繊維を基材として用いて、Fig. 2-1の作製経路に従って、Fig. 2-2に示す反応装置を使って、約100 kgの不溶性フェロシアン化コバルト担持吸着繊維を作製することができた。このポビンからさまざまな形、例えば、組み紐やwindフィルターに成型できるので、除染現場の状況に即した吸着材を提供できる。例えば、海や河川といった地表水に溶け込んだセシウムを除去するために、モール状吸着繊維を直接、流れの中に配置することもできる。

DMAEMA-KCo-HCFe(0)繊維の断面での鉄およびコバルトの元素分布をFig. 2-3に示す。鉄とコバルトの元素ともに繊維の周縁部に集中していたことから、フェロシアン化コバルトの沈殿が繊維の周縁部に担持されていることがわかった。

ヘリウムガスおよび合成空気雰囲気中、500℃で、DMAEMA-KCo-HCFe(0.25)繊維を熱分解して得られたGC-MSスペクトルをFigs. 2-4(a)および(b)に示す。ヘリウムガス雰囲気では、シアン化水素は検出されたのに対して、合成空気中ではシアン化水素は検出されなかった。DMAEMA-KCo-HCFe(0.25)繊維を空気中で焼却できることがわかった。

重量減少率と温度との関係をFig. 2-5に示す。500℃では、基材であるナイロン繊維と担体であるDMAEMA繊維の重量減少率は100%であった。これに

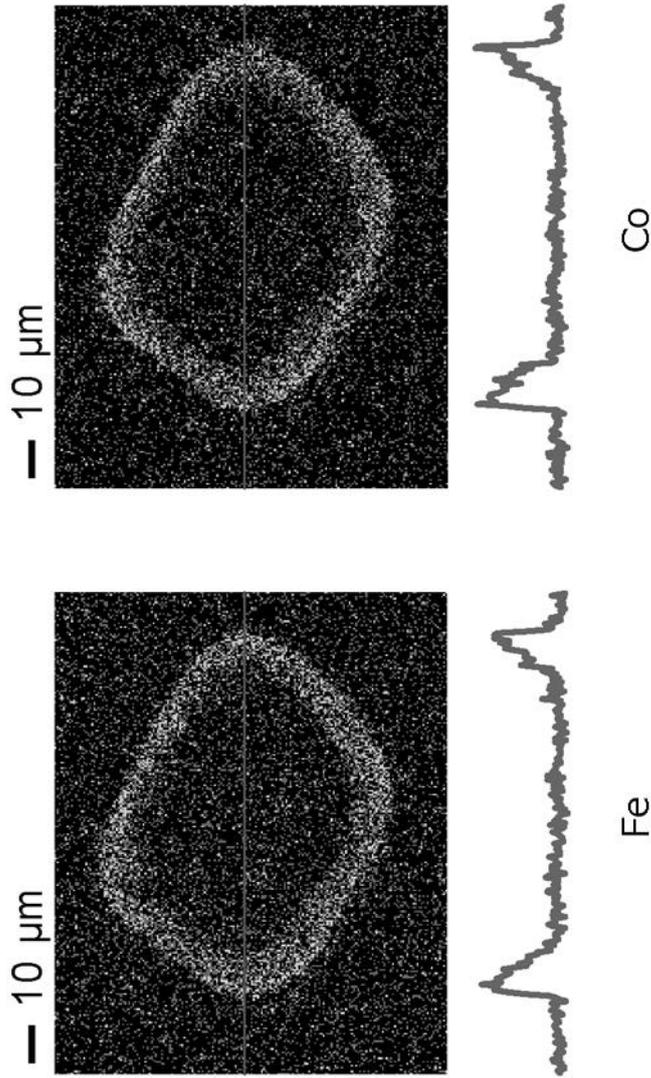


Fig. 2 -3 Distributions of Fe and Co across KCo-HCFE(0) fiber

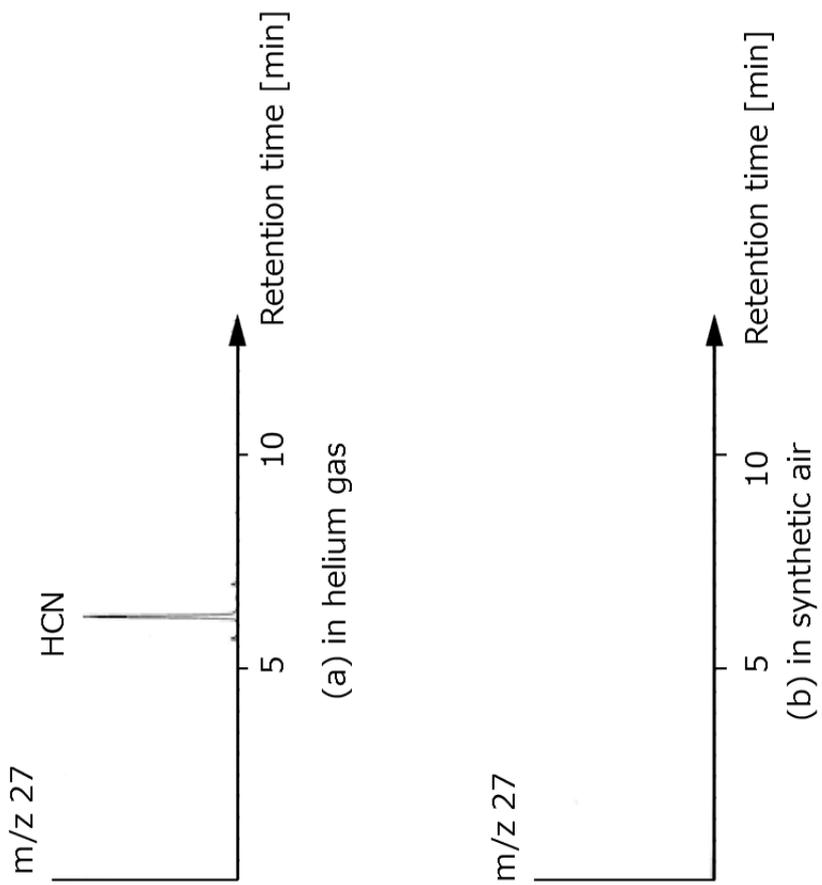


Fig. 2-4 Py-GC-MS spectra during pyrolysis of KCo-HCFe(0.25) fiber in helium gas and synthetic air

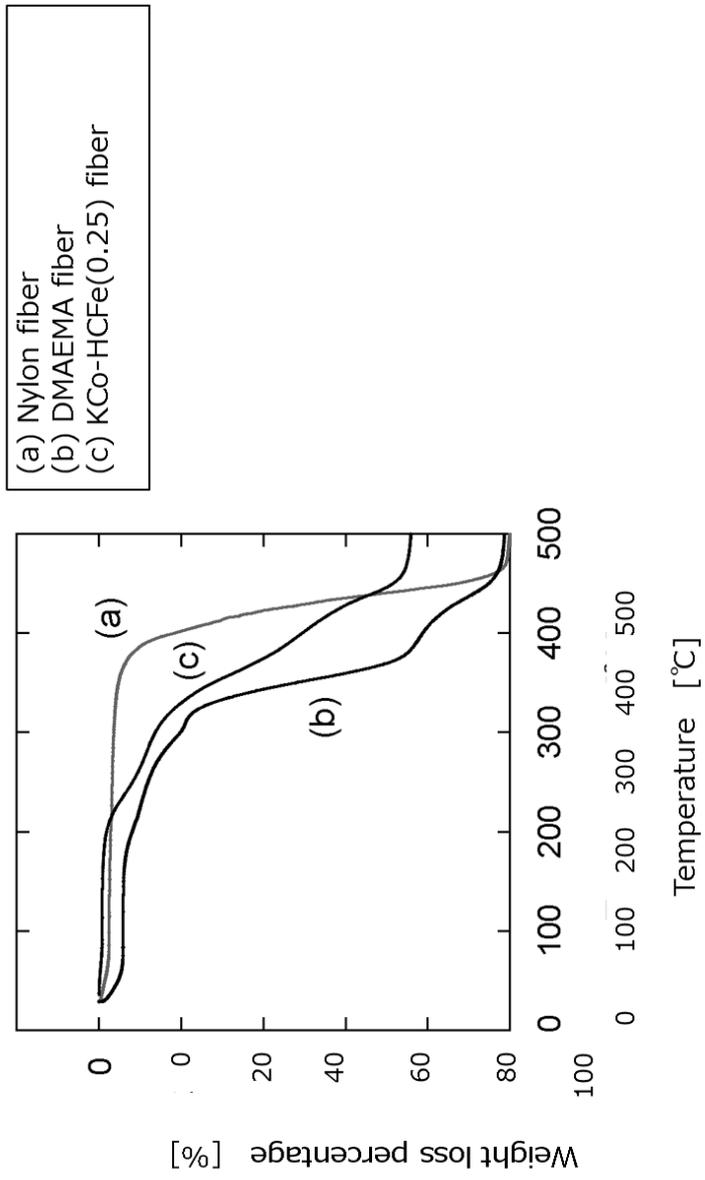


Fig. 2-5 TG curves of Nylon, DMAEMA, and KCo-HCFE(0.25) fibers

対して、DMAEMA-KCo-HCFE(0.25)繊維繊維の重量減少率は 75%であった。不溶性フェロシアン化コバルトの担体である DMAEMA 繊維が 100%重量減少したことから、残りの 25%の分は、担持された不溶性フェロシアン化コバルトに相当すると考えられる。

2.3.2 セシウムの吸着速度

バッチ法での海水中のセシウム濃度の経時変化を Fig. 2-6 に示す。同図中に日本原子力学会のゼオライトのデータ¹⁹⁾を記入した。DMAEMA-KCo-HCFE(0)繊維は、30 分で 98%以上セシウムを除去した。吸着繊維が、ゼオライトに比べて、海水中のセシウムを高速除去できる理由として次の 2 点が挙げられる。(1)吸着繊維は、吸着材粒子を一本に繋いだ吸着材と見なせる。本研究では、繊維径が 40 μ m と小さく、吸着材重量あるいは体積あたりの接触外部表面積がゼオライトに比べて大きいこと、および(2)海水中のセシウムに対する選択性が、ゼオライトに比べて、高い不溶性フェロシアン化コバルトを吸着繊維は担持しているため、吸着材と海水の界面でのセシウム濃度が低いことである。同様の結果はホウ素の吸着除去においても確認されている²⁰⁾。すなわち、ナイロン繊維を基材として用いて放射線グラフト重合法を適用し、作製したキレート繊維でも、従来のキレート樹脂ビーズに比較して高速にホウ素を吸着除去できている。

2.3.3 セシウムの吸着等温線

DMAEMA-KCo-HCFE(0)繊維の海水中のセシウムに対する吸着等温線を Fig. 2-7 に示す。横軸および縦軸は、それぞれ平衡濃度および平衡吸着量である。DMAEMA-KCo-HCFE(0)繊維は、海水中のセシウム濃度 1 mg-Cs/L での平衡吸着量は 21 mg-Cs/g-dry であった。セシウムを約 21000 倍濃縮できたことになる。

DMAEMA-KCo-HCFE(0)繊維の吸着等温線は、Langmuir 式に整理すると、

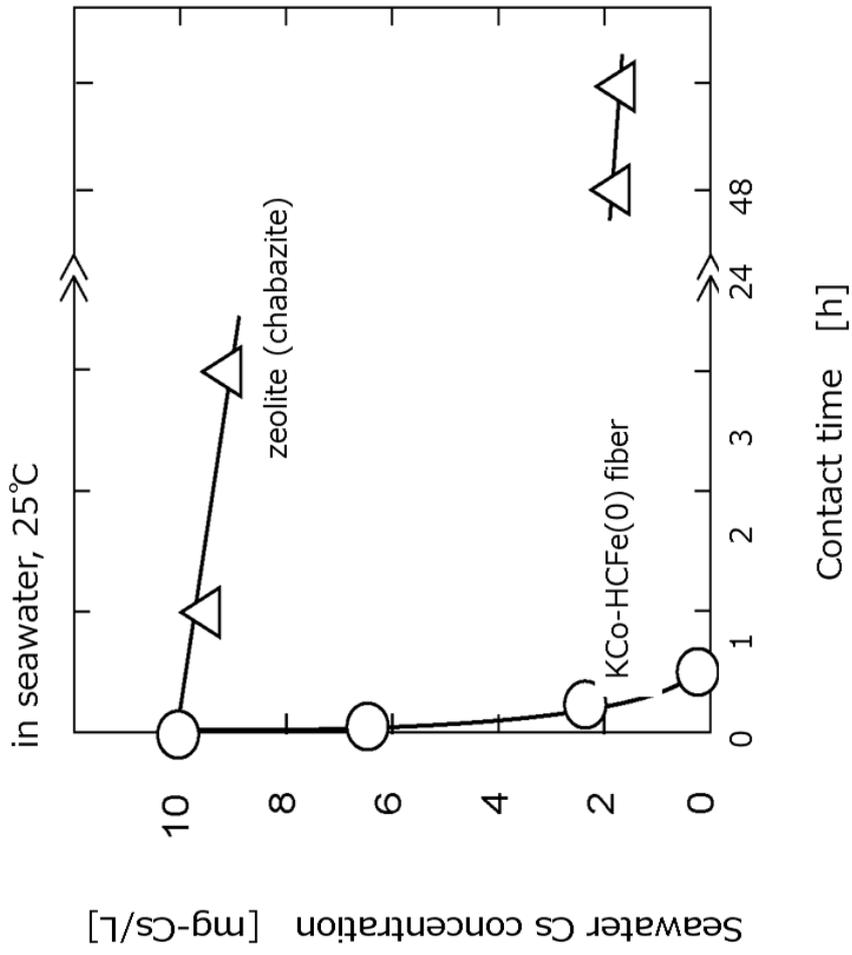


Fig. 2-6 Time course of seawater cesium concentration in batch mode

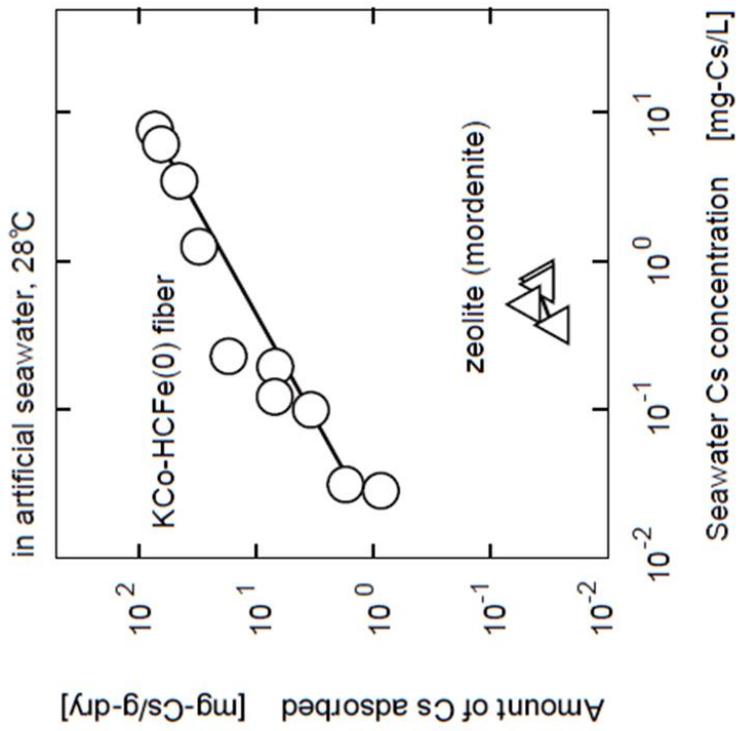


Fig. 2-7 Adsorption isotherms of KCo-HCFE(0) fiber and zeolite for cesium in seawater

次式で表わされる。

$$q = (0.48 \times 83 C) / (1 + 0.48 C) \quad (2-1)$$

ここで、 C および q は、それぞれ海水中のセシウム濃度[mg-Cs/L]およびその濃度に対する吸着繊維のセシウム平衡吸着量 [mg-Cs/g-dry]である。得られた吸着繊維のセシウム飽和吸着量 83 mg-Cs/g-dry を担持量 25%で割って、不溶性フェロシアン化コバルトのセシウム飽和吸着量に換算すると 330 g-Cs/g (2.5 mmol-Cs/g) となった。この値は、Mimura et al.⁷⁾ によって 0.1 M NaCl 中 (25℃) での不溶性フェロシアン化ニッケルのセシウム飽和吸着量と報告された値 (2.57 mmol-Cs/g) に近い。

2.4 結論

放射線グラフト重合法を適用して、ボビンの形状をしたナイロン繊維を基材として用いて、アニオン交換基をもつビニルモノマー（ジメチルアミノエチルメタクリレート、DMAEMA）をグラフト重合した。その後、フェロシアン化イオンを吸着させた後、塩化コバルト溶液と接触させて繊維表面に不溶性フェロシアン化コバルトを担持させた。得られた不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維（ハイブリッド繊維）を熱分析して、セシウム吸着後に繊維を焼却して、減容させる可能性とシアン化水素の発生の有無を調べた。また、海水中でのセシウムの吸着速度と吸着等温線を測定した。その結果、次の結論を得た。

- (1) ナイロン繊維および DMAEMA 重合繊維は、500℃までにすべて燃焼できた。
- (2) ハイブリッド繊維は、液/繊維比 100, 接触時間 30 分で 10 mg/L のセシウムを 0.1mg/L 以下にでき、同条件のゼオライトが 9mg/L 以上残存しているのに比べて、海水中から高速でセシウムを除去できた。
- (3) 海水中のセシウム濃度 0.1～30 mg-Cs/L の範囲で、吸着等温線は Langmuir 式で整理できた。

本章の研究によってセシウム除去用吸着繊維を量産できるようになったので、用途に合わせて、組み紐、シート、ワインドフィルターといった形状の吸着材を作製できる。

第2章の引用文献

- 1) A. Dyer, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, Bath Press Ltd., Bath, Avon, UK, 1988
- 2) J. Lehto, R. Harjula, and J. Wallace, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **111**, 297-304(1987).
- 3) K. Tanihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, **153**, 399-408 (1991).
- 4) K. Tanihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **173**, 37-45(1993).
- 5) K. Tanihara and K. Nishikubo, *Reports of the Kyushu National Industrial Research Institute*, **51**, 3191-3195(1993).
- 6) K. Tanihara, *Reports of the Kyushu National Industrial Research Institute*, **56**, 3463-3469(1996).
- 7) H. Mimura, J. Lehto, and R. Harjura, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **34**, 484-489(1997).
- 8) K. Watari and M. Izawa, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2**, 321-322(1965).
- 9) K. Watari, K. Imai, and M. Izawa, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **5**, 309-312(1968).
- 10) K. Tanihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, **201**, 509-519(1995).
- 11) K. Tanihara, *Nippon Kagaku Kaishi*, (9), 835-841 (1996).
- 12) T. P. Valsala, A. Joseph, J. G. Sha, K. Raj, and V. Venugopal, *J. Nucl. Mater.*, **384**, 146-152(2009).
- 13) T. P. Valsala, S. C. Roy, J. G. Shah, J. Gabriel, K. Raj, and V. Venugopal, *J. Hazard. Mater.*, **166**, 1148-1153(2009).

- 14) K. Tanihara, *Reports of the Kyushu National Industrial Research Institute*, No. 61, 23-28(1998).
- 15) H. Mimura, M. Kimura, K. Akiba, and Y. Onodera, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **17**, 403-417(1999).
- 16) H. Mimura, M. Kimura, K. Akiba, and Y. Onodera, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **36**, 307-310(1999).
- 17) 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).
- 18) K. Saito and T. Sugo, *Delicious Recipe for Graft Polymerization*, Maruzen, Tokyo(2008).
- 19) Japan Atomic Energy Society, "Fundamental data for processing contaminated water at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant", (2011).
- 20) K. Ikeda, D. Umeno, K. Saito, F. Koide, E. Miyata, and T. Sugo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 5727-5732(2011).

第3章 フェロシアン化コバルト析出担持の仕組み

3.1 緒言

2011年3月11日に起きた東日本大震災の後に、東京電力(株)福島第一原子力発電所から Cs-137 や Sr-90 といった放射性物質が放出され、その一部が河川水、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。除染作業にともなって発生する Cs-137 を含んだ汚染水はタンクに貯蔵されている。また、瓦礫処理にともなって発生する焼却灰を最終処分場へ移動した後に生じる浸出水には Cs-137 が含まれている。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ほどに選択性が高いこと、(2) 吸着材の投入や回収といった取り扱いが容易であること、および (3) 除染によって発生する大量のセシウム吸着済み吸着材を減容化できることが求められる。

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が 2011年に提案された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、windフィルターに成型してポンプを使って汚染水をそのフィルターに流通させることができる、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取り出すことができる。

フェロシアン化コバルト担持繊維の作製経路を Fig. 3-1 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. 3-1(1))。つぎに、フェロシアン化物イオン ($[Fe(CN)_6]^{4-}$) をアニオン交換繊維にイオン交換吸着させた (Fig. 3-1(2)) 後、塩化コバルト ($CoCl_2$) との沈殿生成によって不溶性フェロシアン化コバルト ($Co_2[Fe(CN)_6]$) を繊維に析出担持させた (Fig.

3-1(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とセシウムイオンがイオン交換する。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、不溶性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。

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。本章の目的は、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。

3.2 実験

3.2.1 基材および試薬

基材として、東レ(株)製の 6-ナイロン製の繊維（平均直径 40 μm ）を使用した。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 (VBTA) 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 (Table 3-1)。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を、それぞれ式 (3-1) および (3-2) によって定義し、31%および 0.61 mmol/g に設定した。

ヘキサシアノ鉄 (II) 酸カリウム三水和物（フェロシアン化カリウム, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), 塩化コバルト (II) (CoCl_2) \cdot 六水和物, および塩化カリウム (KCl) を和光純薬工業(株)から購入した。

$$\text{グラフト率 } [\%] = 100 \quad (\text{グラフト鎖の重量}) / (\text{ナイロン繊維の重量}) \quad (3-1)$$

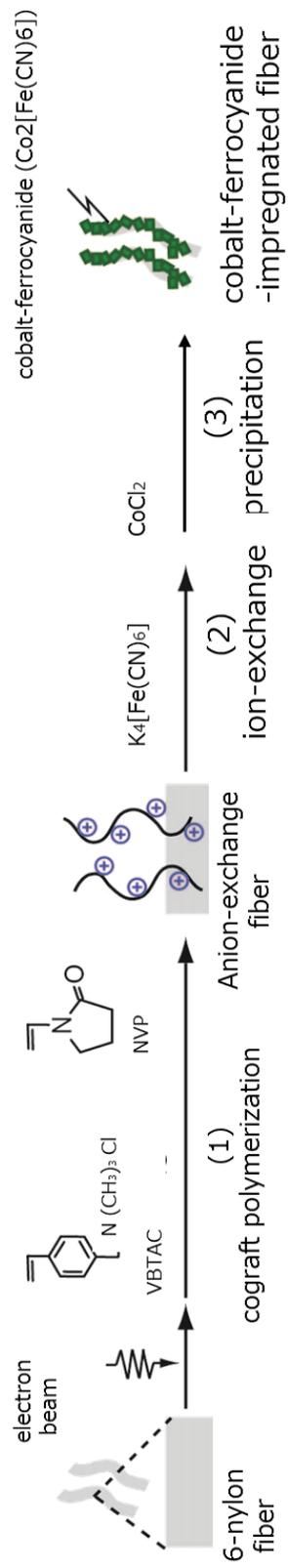


Fig. 3-1 Scheme for impregnation of cobalt ferrocyanide onto 6-nylon fiber

Table 1 Properties of anion-exchange fiber of Cl form

Trunk polymer	6-nylon fiber (Average diameter : 40 μm)
Degree of cografting [%]	31
Anion-exchange capacity [mmol/g]	0.61
Water content [%]	96

$$\text{アニオン交換基密度 [mmol/g]} = \frac{\text{(アニオン交換基のモル数)}}{\text{(アニオン交換繊維の重量)}} \quad (3-2)$$

3.2.2 アニオン交換繊維へのフェロシアン化物イオンの担持

アニオン交換繊維を 1.4~14 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ 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 $K_4[Fe(CN)_6]$ 濃度を表す。誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy : 以下 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 (3-3) によって定義し、算出した。

$$\begin{aligned} & [Fe(CN)_6]^{4-}\text{吸着モル比 [-]} \\ & = \frac{\text{(アニオン交換繊維へ吸着した}[Fe(CN)_6]^{4-}\text{のモル数)}}{\text{(アニオン交換繊維中のアニオン交換基のモル数)}} \quad (3-3) \end{aligned}$$

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の担持

$[Fe(CN)_6]^{4-}(10)$ 吸着繊維を 62.5~250 mM $CoCl_2$ 溶液 (Cl⁻濃度 125~500 mM) に浸漬した。フェロシアン化コバルト ($Co_2[Fe(CN)_6]$ 以下, Co-FC) が析出し、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 $CoCl_2$ 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 Co^{2+} は、 $Co_2[Fe(CN)_6]$ として析出するとし、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 へ転換したモル数 (転換 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ モル数) を算出した。ここで、アニオン交換繊維に吸着していた $[Fe(CN)_6]^{4-}$ モル数に対して、転換 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ モル数の比率を $[Fe(CN)_6]^{4-}$

転換率として式 (3-4) 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 (3-5) によって定義し, 算出した。

$$\begin{aligned} & [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \text{ 転換率 } [\%] \\ & = 100 \left(\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{ に転換した } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \text{ のモル数} \right) \\ & \quad / \left(\text{アニオン交換繊維へ吸着していた } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \text{ のモル数} \right) \end{aligned} \quad (3-4)$$

$$\text{担持率 } [\%] = 100 \left(\text{Co-FC の重量} \right) / \left(\text{Co-FC 担持繊維の重量} \right) \quad (3-5)$$

3.2.4 アニオン交換繊維からのフェロシアン化物イオンの溶出

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (10)吸着繊維を, CoCl_2 溶液の代わりに, 125~500 mM KCl 溶液 (Cl⁻濃度 125~500 mM) に浸漬した。アニオン交換基に吸着していた $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は溶出した。ICP-AES を使って, 繊維浸漬後の溶液中の Fe を定量し, Fe の増加量から, アニオン交換繊維から溶出した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 量を算出した。ここで, アニオン交換繊維に吸着していた $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 量に対する溶出した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 量の比率を $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 交換率として式 (3-6) によって定義し, 算出した。

$$\begin{aligned} & [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \text{ 交換率 } [\%] = 100 \left(\text{溶出した } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \text{ のモル数} \right) \\ & \quad / \left(\text{アニオン交換繊維へ吸着していた } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \text{ のモル数} \right) \end{aligned} \quad (3-6)$$

3.2.5 繊維断面の元素分布の測定

アニオン交換繊維, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (10)吸着繊維, および Co-FC (10,250) 担持繊維を細かく裁断し, ポリエステル系包埋樹脂中に分散後, 75°C で 24 時間以上加熱した。樹脂が硬化後, 包埋樹脂ごと切断し, 繊維の断面を鏡面研磨して測定用サンプルとした。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, 日本電子株式会社 JSM-6510A) を使って測定した。

3.2.6 繊維の含水率の測定

ナイロン繊維, アニオン交換繊維, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (10)吸着繊維, Co-FC (10, 250) 担持繊維, および 10 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 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。つぎに, 各繊維をそれぞれろ紙に挟み, ろ紙の上に 1 L の水が入った 2 L ビーカーを 1 分間のせ, 水分を吸収させた。ろ紙に挟む操作を 2 回繰り返した後の繊維重量を各繊維の湿潤重量 (W_w) として測定した。アニオン交換繊維の乾燥重量 (W_d) に対する各繊維の湿潤重量の比率を, 各繊維の含水率として式 (3-7) から算出した。ここで, ナイロン繊維の含水率を算出する場合は, 乾燥重量に W_d を用いず, ナイロン繊維の乾燥重量を用いた。

$$\text{含水率} [\%] = 100 (W_w - W_d) / W_d \quad (3-7)$$

3.3 結果

3.3.1 アニオン交換繊維へのフェロシアン化物イオンの吸着モル比

アニオン交換繊維への $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 吸着モル比および $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 濃度の関係を Fig. 3-2 に示す。 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 濃度の増加にともない, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 吸着モル比は増加し, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 吸着モル比の最終値は 0.33 となった。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ およびアニオン交換基は, 1:3 で結合していることが分かった。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 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。

3.3.2 フェロシアン化物イオンの不溶性フェロシアン化コバルトへの転換率

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 吸着後のアニオン交換繊維を各濃度の CoCl_2 溶液に浸漬したと

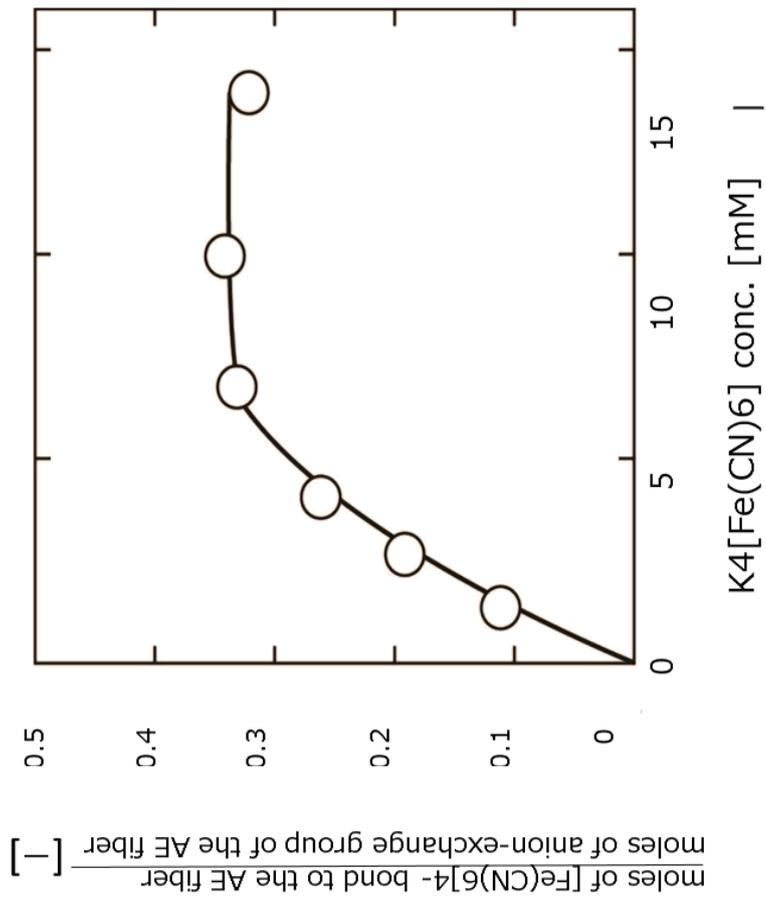


Fig. 3-2 Adsorption of ferrocyanide ions onto TAC/NVP-cografted fiber

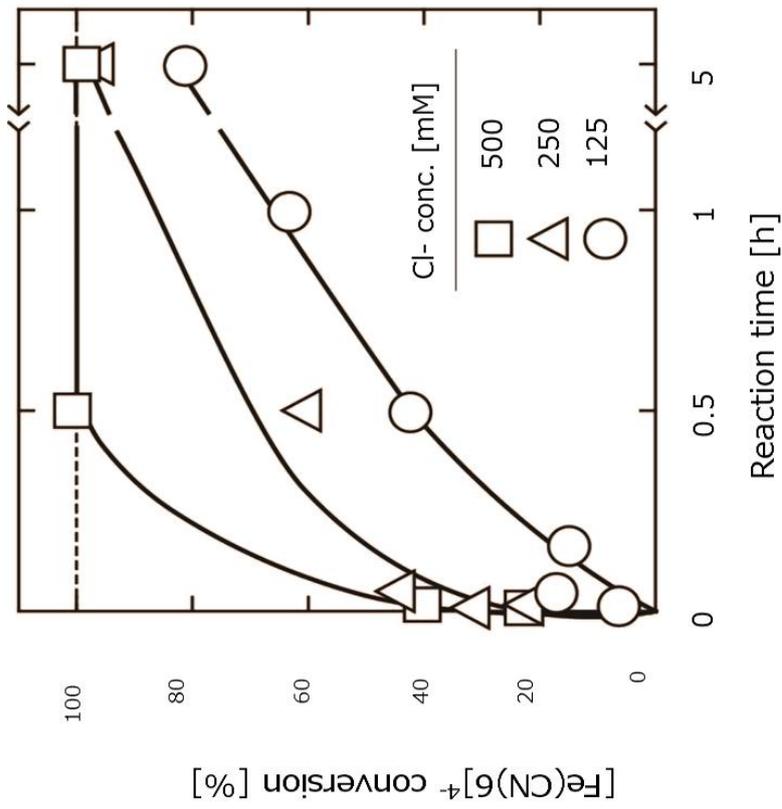


Fig. 3-3 Percentage of conversion of ferrocyanide ions into cobalt ferrocyanide

きの、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 転換率の経時変化を **Fig. 3-3** 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 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 転換率はほぼ 100%となった。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 転換率は、CoCl₂ 濃度に依存した。しかしながら、最終的に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 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 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ はすべて、Co₂[Fe(CN)₆]へ転換したことがわかった。

作製した Co-FC (10, 250) 担持繊維の担持率は 6.6%だった。アニオン交換繊維に吸着していた $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 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 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 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。理論担持率および担持率がほぼ同じ値となり、重量変化率からもアニオン交換繊維に吸着していた $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ はすべて、Co₂[Fe(CN)₆]へ転換したといえる。

3.3.3 フェロシアン化物イオンと塩化物イオンとの交換率

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 吸着後のアニオン交換繊維を各濃度の KCl 溶液に浸漬したときの、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 交換率の経時変化を **Fig. 3-4** に示す。KCl 125, 250, および 500 mM (Cl⁻濃度 125, 250, および 500) のとき、それぞれ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 交換率は最大で、14, 24, および 34 %となった。KCl 濃度 125 ~ 500 mM の場合、最大 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 交換率は KCl 濃度に依存した。また、アニオン交換繊維に吸着していた $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は、Cl⁻とすべてイオン交換せず、繊維に吸着したままであることがわかった。

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (10) 吸着繊維を CoCl₂ および KCl 溶液に浸漬させたことによって、アニオン交換基に吸着していたすべての $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ が放出されるためには、イオン交換反応だけでなく、沈殿生成反応が必要であることがわかった。

3.3.4 繊維断面の元素分布

アニオン交換繊維、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (10)吸着繊維、および Co-FC (10,250) 担

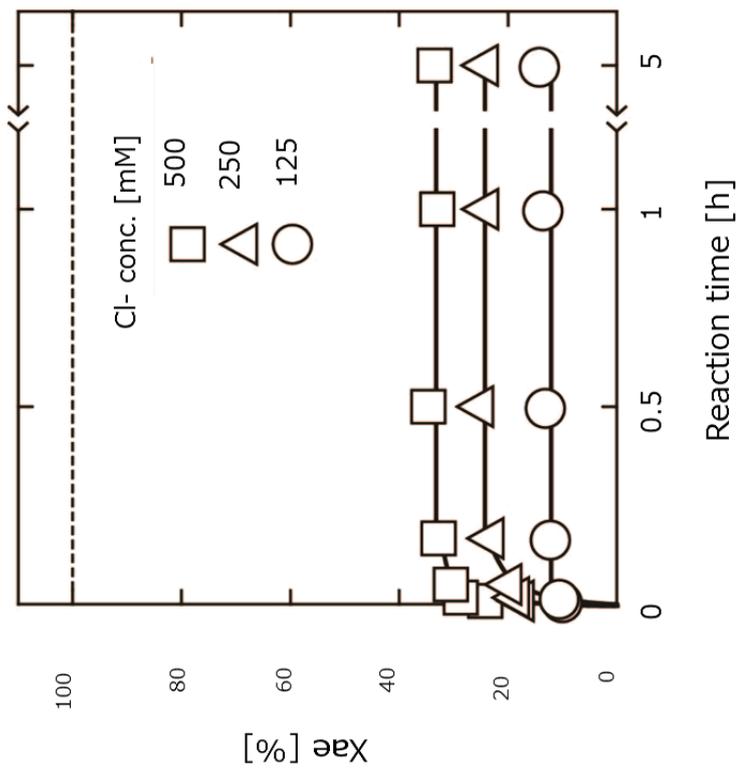


Fig. 3-4 Percentage of ion-exchange of ferrocyanide ions with chloride ions

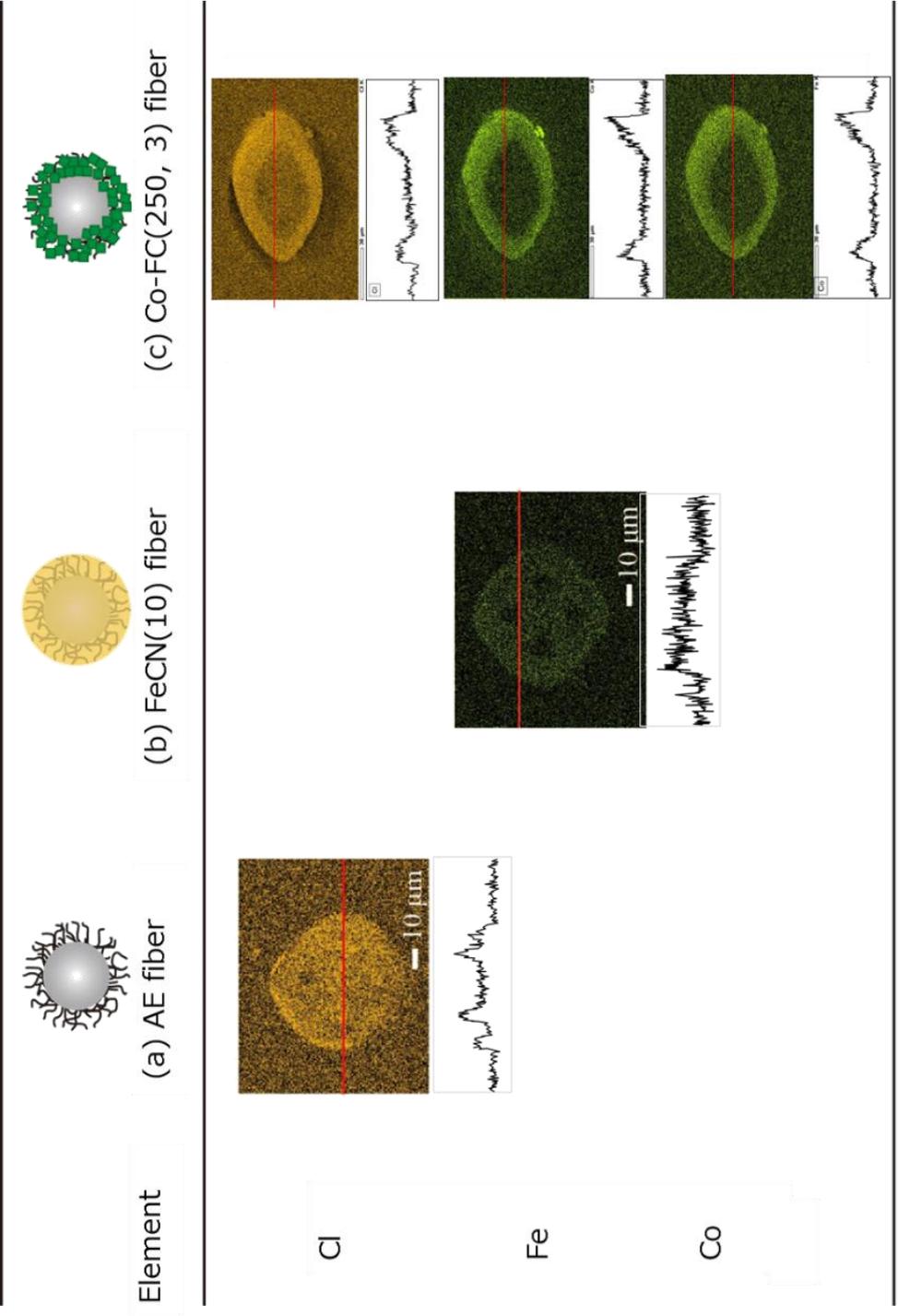


Fig. 3-5 Distribution of Cl, Fe, and Co elements across various fibers

持繊維の Cl, Fe, および Co 元素分布を **Fig. 3-5** 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、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (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 つの繊維断面の元素分布の結果から、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ が Cl 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, Co および Cl が繊維周縁部に存在した。したがって、アニオン交換繊維全体に吸着していた $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は、 Co^{2+} と繊維周縁部で沈殿生成を起こし、担持されることがわかった。

3.3.5 繊維の含水率の変化

さまざまな繊維の含水率を **Fig. 3-6** 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、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (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 VBTA C および NVP を共グラフト重合すると含有する水が増加することがわかった。K-FC 繊維には、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ および Cl 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できる水が変化することがわかった。

3.4 考察

3.4.1 アニオン交換繊維へのフェロシアン化コバルト担持の仕組み

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. 3-7** 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プロセスを 3 段階に分け、以下に示す。

(1) ナイロン繊維への共グラフト重合

まず、ナイロン繊維に VBTA C 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. 3-5(a)**)。また、アニオン交換繊維の含

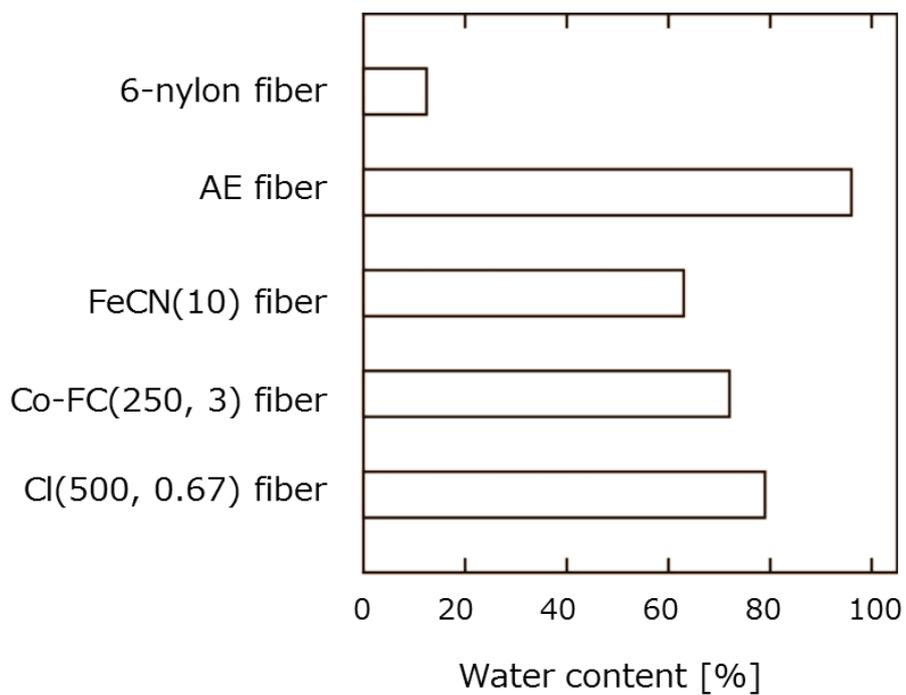


Fig. 3-6 Water contents of various fibers

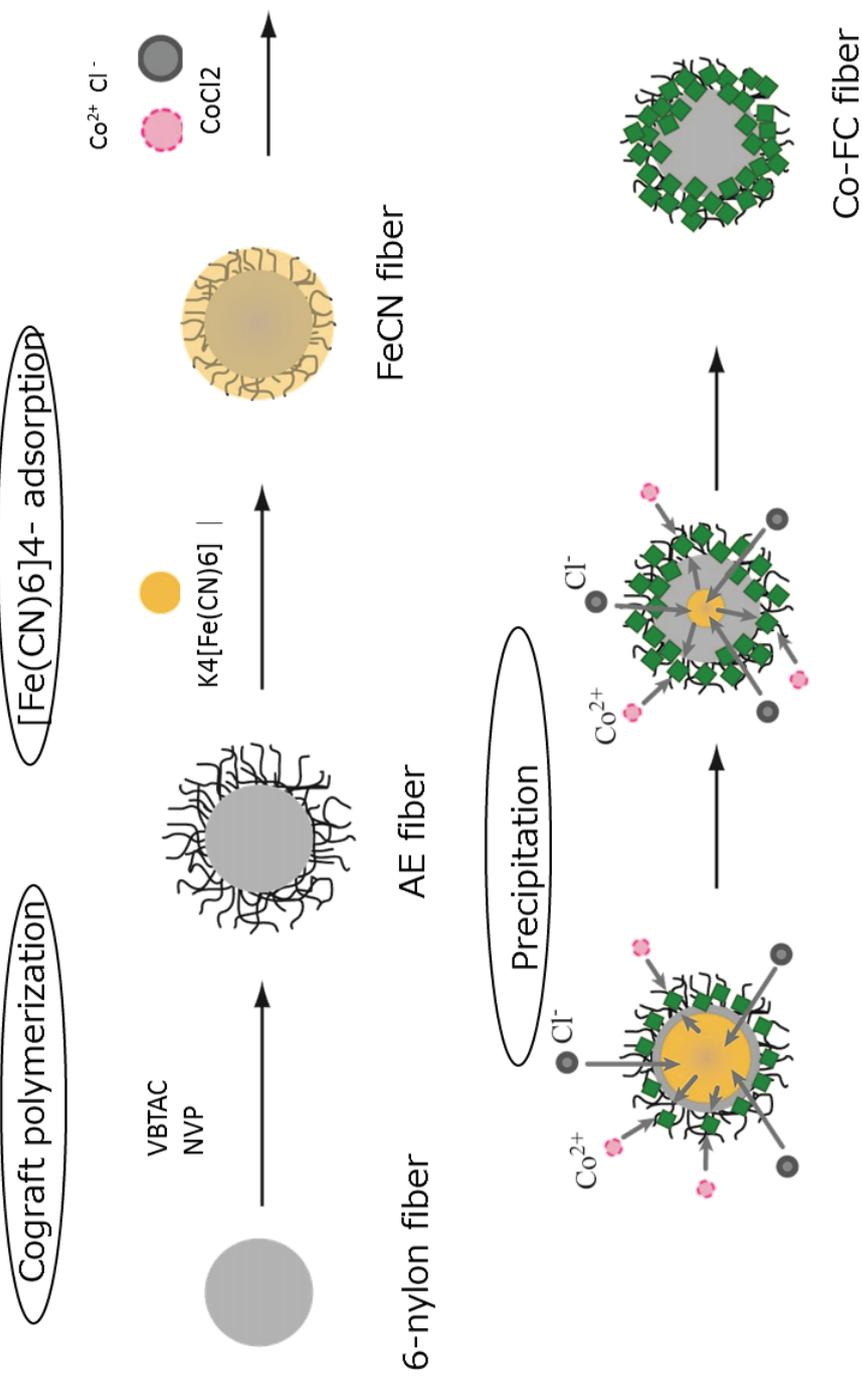
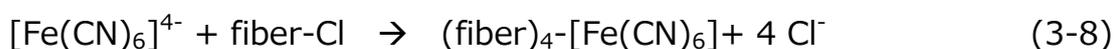


Fig. 3-7 Possible scheme for impregnation of cobalt ferrocyanide onto anion-exchange fiber

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. 3-6**)。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であると考えられる。

(2) アニオン交換繊維への $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 吸着

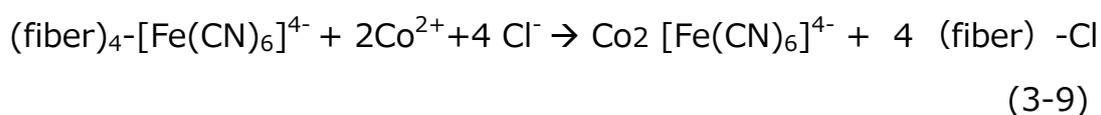
つぎに、アニオン交換繊維を $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液に浸漬すると、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ はアニオン交換基に吸着している Cl^- とイオン交換し、アニオン交換繊維内部まで均一に吸着する (**Fig. 3-5(b)**) (化学反応式 (3-8))。



$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (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 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ を吸着すると、アニオン交換基の対イオンが 1 価の Cl^- から 4 価の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ に変化し、グラフト鎖が収縮していると考えられる。

(3) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ および Co^{2+} との沈殿生成反応

さらに、 CoCl_2 溶液に浸漬すると、まず液中の Co^{2+} がアニオン交換繊維の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と沈殿生成反応し、その場で析出する。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ がアニオン交換基から放出されると同時に引抜かれた個所に Cl^- が入る (化学反応式 (3-9))。



Co-FC の溶解度積 ($-\log K_{\text{so}}$) は 14.7 であり⁹⁾、沈殿生成しやすいこと、さらに Cl^- が多量に存在するため、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ が溶離されやすいことによって、表面から沈殿生成が起こる。析出した沈殿物は負に帯電するため、正に帯電したグラフト鎖に保持される。荷電反発が弱められるため、 Co^{2+} がさらにアニオン交換繊維内部に浸透しやすくなる。繊維内部から溶離した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は繊維

の外に出る前に Co^{2+} と接触することにより、ほとんどが沈殿生成に利用され、周縁部に担持される。このようにして、Fe, Co のおよび Cl は同様の元素分布を示す。Co-FC (10, 250) 担持繊維の、アニオン交換基に吸着していた $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 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 Cl 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 担持繊維の含水率はもとのアニオン交換繊維と比べ約 20% も低下した (Fig. 3-6)。これは、Co-FC 担持繊維では、Co-FC 沈殿とグラフト鎖との静電吸着により、水和水が増加できないためと推察される。逆に、Co-FC の沈殿は繊維および内部のグラフト鎖に強固に保持されていることが分かる。

3.4.2 グラフト鎖と 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。Co-FC 担持繊維の断面の元素分布 (Fig.3-5) より、繊維表面から約 10 μm の深さまで、Co-FC が担持されている。1.3.2 で述べたように、放射線グラフト重合はグラフト鎖の多くがポリマールーツ (Fig. 1-7) として繊維内部に存在し、重合が進行するにともない繊維全体を膨潤させる。アニオン交換繊維はゼータ電位が +63.2 mV¹¹⁾ と正の電荷を有するため、荷電反発により、さらに膨潤する。一方、Co-FC は -3.4 mV である¹⁰⁾ ため、繊維内部に沈殿析出した Co-FC はナイロン基材の骨格と正の荷電を有するグラフト鎖により、繊維内部に強固に保持される。グラフト後のアニオン交換繊維と比べ、Co-FC 繊維で含水率が 20% も小さくなる。水和水が大幅に少なくなるほど相互作用が強く、これが Co-FC が漏れ出さない理由と思われる。

第 5 章では、負の荷電を有するカチオン交換繊維がチタン酸ナトリウム粒子を担持している例を紹介するが、ここでは、繊維と沈殿との間に静電引力が働かないため、含水率はグラフト後の状態に回復している。そして、チタン酸ナトリウム粒子の欠落が起きやすく、現在、アニオン交換基を有するモノマーに変更し、開発継続中である。

3.4.3 グラフト鎖の利点

これまでに開発されてきたさまざまな種類のフェロシアン化金属微粒子担持吸着材をTable 3-1に示す。吸着材の担体として、多孔性のシリカゲル^{13,14)}、ゼオライト¹⁵⁾、キレート樹脂¹⁶⁾、アニオン交換樹脂¹⁷⁻¹⁹⁾および非多孔性ラテックス粒子¹⁰⁾が用いられている。多孔性吸着材の場合、微粒子はおもに細孔内部に担持される。外部から吸着材の細孔内部にあるフェロシアン化金属までのセシウムの拡散物質移動距離が大きいいため、吸着速度が小さくなる欠点がある。

一方、非多孔性吸着材の場合、微粒子は吸着材表面に担持され、吸着速度は多孔性粒子と比較して高速でセシウムを吸着できる¹⁰⁾。しかしながら、非多孔性吸着材に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は吸着材表面のみ吸着するため、担持率は他の吸着材と比較して10倍以上少ない。

本研究で作製したCo-FC担持繊維の場合、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ が繊維全体に吸着し、吸着したすべての $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ が繊維周縁部に担持される。したがって、グラフト鎖を付与したことによって、(1) Co-FCを繊維周縁部(表層から10 μm 前後)に担持でき、(2) 十分なセシウム吸着容量を有し、かつ(3) 外部溶液とCo-FCとを効率よく接触させ、セシウムの高速除去を可能にしている。アニオン交換繊維は正に帯電するため、 Cs^+ イオンが繊維内部のCo-FCに到達しにくい。アニオン交換基の荷電の影響が少ない海水中でCs除去率が高く、荷電の影響が強い淡水中ではCs除去率が相対的に低い。

3.5 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が作製されている。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。

(1) フェロシアン化物イオンは、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化物イオンによってイオン交換されたのに対して、塩化コバルトではコバルトが吸着していたフェロシアン化物イオンを引抜いて沈殿生成すると同時に塩化物イオンが入り、吸着していたフェロシアン化物イオンが漏れ出すことがなかった。

(3) 放射線グラフト重合に特徴的な繊維内に生成したグラフト鎖（ポリマールーツ）によって、繊維全体が押し広げられ、さらに荷電反発によって広がった空間に、Co-FC が繊維表面から約 10 μ mの深さまで進入する。ナイロン繊維骨格とグラフト鎖、それに静電相互作用も寄与して繊維内に強固に保持されるため、液中に漏れ出すことがない。担持率は 6.6%となった。

第3章の引用文献

- 1) 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).
- 12) 岡村雄介, 千葉大学修士論文,(2012).
- 13) 三村 均, 木村仁宣, 秋葉健一, 小野寺嘉郎, 東宝九大素材工学研究所彙報, 54, 1-8(1998).
- 14) 谷原紘一, 九州工業技術研究所報告, 61, 3797-3802(1998).
- 15) H. Mimura, M. Kimura, K. Akiba, and Y. Onodera, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **17**, 403-417(1999).
- 16) T. D. Clarke and C. M. Wai, *Anal. Chem.*, **70**, 3708-3711(1998).
- 17) K. Watari, K. Imai, and M. Izawa, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **4**, 190-194(1967).
- 18) K. Tanihara, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **201**, 509-519(1995).
- 19) T. P. Valsara, S. C. Roy, J. G. Shah, J. Gabriel, K. Raj, and V. Venugopal, *J. Hazard. Mater.*, **166**, 1148-1153(2009).

第4章 ストロンチウム除去用ハイブリッド吸着繊維の開発

4.1 緒言

東京電力(株)福島第一原子力発電所港湾内 1~4 号機取水路前の総量約 16 万 m³の海水には、放射性 Sr (Sr-90) が、例えば、220 Bq/L (4.4×10^{-8} mg/L) という濃度で溶けている。この値は告知濃度 (30 Bq/L : 5.9×10^{-9} mg/L) 以上である¹⁾。海水中には、もともと非放射性 Sr が約 8 mg/L 溶存している。Sr-90 と非放射性 Sr を化学的に識別できる吸着材はないため、Sr-90 と非放射性 Sr をもろとも吸着除去する必要がある。さらに、海水中には Sr と化学的性質が類似する Mg および Ca が、それぞれ 1400 および 400 mg/L 溶存している。この値はモル濃度で、それぞれ Sr の 630 および 110 倍にあたる。したがって、海水からの Sr 除去には Sr 吸着容量の高い吸着材が「大量に必要である。

Sr 吸着材として無機化合物²⁻⁴⁾やイオン交換樹脂⁵⁾が挙げられる。これらの吸着材は粒子状であるため、海水への投入、海水からの回収、およびその後廃棄物となる吸着材の保管を考えると取り扱いやすいとは言えない。また、これらの微粒子を用いる凝集沈殿法もスラッジ (汚泥) が発生するので不利である。

筆者らは、無機化合物微粒子を繊維に固定した吸着繊維を提案している⁶⁾。吸着繊維は、組み紐やワインドフィルターなどに加工することができる⁷⁾ため、東電福島第一原発港湾内の取水路前エリアに設置しやすく、吸着時には放置でき、その後回収しやすく、長期にわたって保管しやすいという利点をもつ。また、吸着繊維では吸着サイトが繊維表面上に存在する^{8,9)}ため、従来の粒子状の吸着材と比較して拡散物質移動距離が短くなり、総括の吸着速度を高めることが期待できる。

本章では、“簡便に、確実に、そして安全に”港湾除染に適用できる吸着繊維を開発することをめざす。放射線グラフト重合法を適用して作製したイオン交換繊維に、Sr に対して選択性の高いチタン酸ナトリウム¹⁰⁻¹²⁾を担持させる経路

を、海水中での Sr 吸着能力を基準にして探索した。

4.2 実験

4.2.1 試薬と試料

基材として、6-ナイロン繊維（直径 40 μm ，東レ^(株)製）を用いた。*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム（SSS， $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ）およびジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA， $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ）は、それぞれ和光純薬工業^(株)および東京化成工業^(株)から購入し、そのまま使用した。塩化チタン溶液（ TiCl_4 ）は和光純薬工業^(株)から購入した。水酸化ナトリウム（ NaOH ）および 30%過酸化水素水（ H_2O_2 ）はナカライテスク^(株)から購入した。市販のチタン酸ナトリウム粒子として、SrTreat（平均粒径 600 μm ）を用いた。小田原沖から海水を採取後、ろ過して使った。

4.2.2 チタン酸ナトリウム担持繊維の作製

チタン酸ナトリウム担持繊維の作製経路を **Fig. 4-1** に示す。まず、ナイロン繊維にガンマ線を照射し発生したラジカルを開始点として、SSS または DMAEMA をグラフト重合した。得られた繊維を SSS または DMAEMA 繊維と呼ぶ。ここで、グラフト高分子鎖の重量を基材のナイロン繊維の重量で割った値に 100 を掛けてグラフト率と定義し、SSS および DMAEMA のグラフト重合について、それぞれ 100 および 80%に設定した。

SSS 繊維を 0.24~2.4 M 塩化チタン溶液に浸漬させ、チタンイオン種を固定した。つぎに、水酸化ナトリウムおよび過酸化水素/メタノール溶液、または水酸化ナトリウム/メタノール混合溶液に浸漬し、沈殿生成反応によってチタン酸ナトリウムを繊維に担持した。得られた繊維を、それぞれ SSS-*p*-ST 繊維(**Fig. 4-1(a)**)および SSS-ST 繊維(**Fig. 4-1(b)**)と呼ぶ。ここで、記号 *p* は過酸化水素の存在下での反応であることを表す。

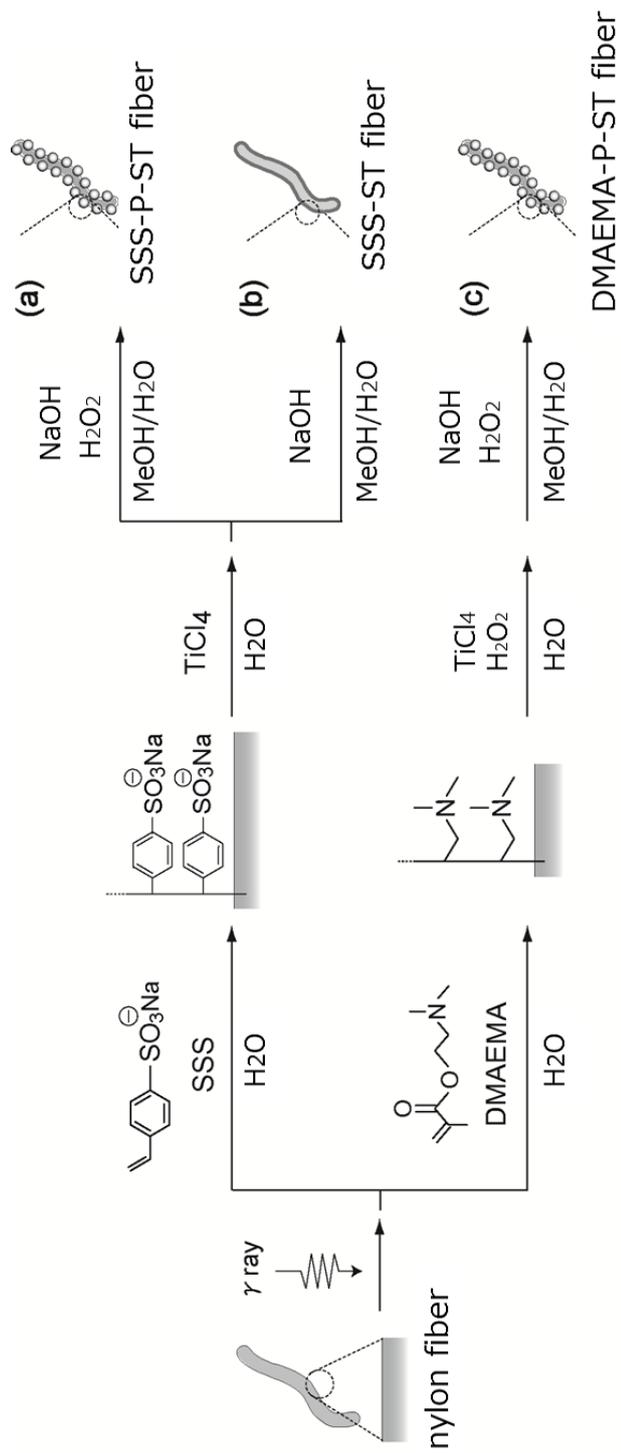


Fig. 4-1-1 Impregnation scheme of sodium titanate onto ion-exchange fibers

DMAEMA 繊維を塩化チタンおよび H₂O₂ 混合水溶液に浸漬させ、ペルオキシチタン錯体 Ti₂O₅(OH)_x^{(x-2)-13}を固定した。つぎに、水酸化ナトリウムおよび過酸化水素 / メタノール溶液に浸漬し、沈殿生成反応によって、チタン酸ナトリウムを繊維に担持した。得られた繊維を DMAEMA-p-ST(**Fig. 4-1(c)**)と呼ぶ。ここでチタン酸ナトリウムの担持率を式(4-1)から算出した。

$$\text{担持率 [\%]} = 100 \left(\text{繊維に担持された微粒子の重量} \right) / \left(\text{吸着繊維の重量} \right) \quad (4-1)$$

4.2.3 回分試験による Sr 除去速度および選択性の評価

作製した吸着繊維の海水中からの Sr 除去能の評価法として、日本原子力学会が公表している“福島第一原子力発電所内汚染処理技術のための基礎データ収集”での方法を参照した¹⁴⁾。吸着繊維 0.1 g を海水 (1300 mg-Mg/L, 410 mg-Ca/L, 8.9 mg-Sr/L) 10 mL に浸漬し、25℃で 24 時間、振とうした。所定時間後に溶液を採取して、残存する Sr, Mg, および Ca を誘導プラズマ結合発光分析装置 (ICP-AES) によって定量し、Sr 除去率および Mg または Ca に対する Sr の選択係数を、それぞれ式 (4-2) および (4-3) から算出した。

$$\text{Sr 除去率 [\%]} = 100 \left[\left(\text{初期 Sr 濃度} \right) - \left(\text{残存 Sr 濃度} \right) \right] / \left(\text{初期 Sr 濃度} \right) \quad (4-2)$$

$$\begin{aligned} &\text{Sr の Mg または Ca に対する選択係数 [-]} \\ &= \left(\text{Sr の分配係数} \right) / \left(\text{Mg または Ca の分配係数} \right) \end{aligned} \quad (4-3)$$

ここで、分配係数は次式から算出した。

$$\text{分配係数 [mL/g]} = (\text{繊維重量当たりの吸着量}) / (\text{液中の残存濃度}) \quad (4-4)$$

比較のため、市販のチタン酸ナトリウム粒子 (SrTreat) を使用し、同一操作、同一条件の下で、Sr 除去性能を評価した。

4.2.4 チタン酸ナトリウム担持繊維の物性の測定

SSS-p-ST 繊維の表面および断面を、それぞれ卓上走査型電子顕微鏡 (SEM)、および走査電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDS) を使って観察し、担持物の形状および繊維断面のチタンの元素分布を調べた。

4.3 結果と考察

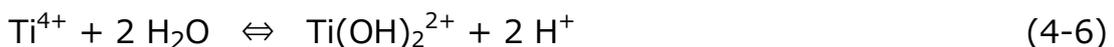
4.3.1 イオン交換繊維へのチタン種イオンの吸着

SSS 繊維へのチタンイオン種の吸着での結合モル比と塩化チタン供給濃度との関係を **Fig. 4-2** に示す。ここで、吸着モル比は次式から算出した。

結合モル比 [-]

$$= (\text{吸着した Ti のモル数}) / (\text{SSS 繊維のスルホン酸基のモル数}) \quad (4-5)$$

塩化チタン供給濃度 0.5 M まで結合モル比は増加し、最大で 0.5 となった。その後、1.2 M まで一定となり、1.2 M を超えると減少し、2.4 M のとき結合モル比は 0.38 となった。これは、 Ti^{4+} というアクアイオンは存在せず、塩酸酸性の条件であるため、次式に示す平衡式よりチタンイオン種は $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ の形態をとる¹⁵⁾ためである。



塩化チタン供給濃度が 1.2 M 以上のとき、結合モル比が減少する理由は、塩化

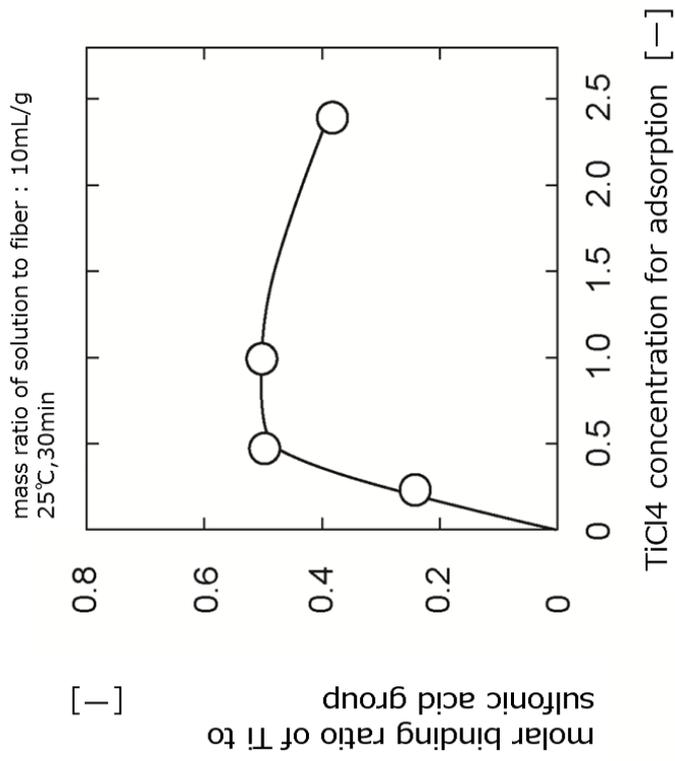


Fig. 4-2 Molar binding ratio of Ti to sulfonic acid group as a function of TiCl₄ concentration

チタン濃度が増加するのにもとない塩酸酸性に傾くため、過剰に存在する H^+ が夾雑物となり、 $Ti(OH)_2^{2+}$ のイオン交換と競合するためである。

4.3.2 Sr 除去能からの ST 繊維作製経路の選定

作製した吸着繊維の物性および Sr 除去能の比較を **Table 4-1** に示す。SSS-p-ST 繊維の担持率、海水中での浸漬時間 24 時間後の Sr 除去率、および Ca に対する Sr の選択係数は、それぞれ 17%、86%、および 3.2 となり、他の二つの吸着繊維と比較して最大となった。Sr に対する選択性が向上したのは、沈殿生成時に H_2O_2 を添加することで、析出するチタン酸ナトリウムの結晶が方向性をもって成長し、層状構造を形成する¹⁶⁾ためであると考えられる。

DMAEMA-p-ST 繊維の Sr 除去率 (82%) は、SSS-p-ST 繊維のそれ (86%) と同等であった。しかしながら、DMAEMA-p-ST 繊維の担持率 (9%) は SSS-p-ST 繊維のそれ (17%) と比較して半分程度であった。DMAEMA はエステル結合を有するモノマーであるため、作製工程内で NaOH との反応により加水分解し、DMAEMA-p-ST 繊維が劣化するためである。繊維強度が低下すると、組み紐やワインドフィルターへの加工が困難となる。したがって、Sr 除去能および繊維の強度の点から、SSS-p-ST 繊維が港湾の海水から Sr を除去するのに適しているといえる。

4.3.3 SSS-p-ST 繊維の観察

SSS-p-ST 繊維の表面観察および断面方向のチタン元素の分布を **Figs. 4-3 および 4-4** に示す。SSS-p-ST 繊維表面に長径約 4 μm 程度の柱状結晶が観察できた。また、繊維周縁部に Ti の分布が集中したことから、チタン酸ナトリウムは繊維周縁部に集中して担持されるとわかった。

4.3.4 海水中でのストロンチウム高速除去の実証

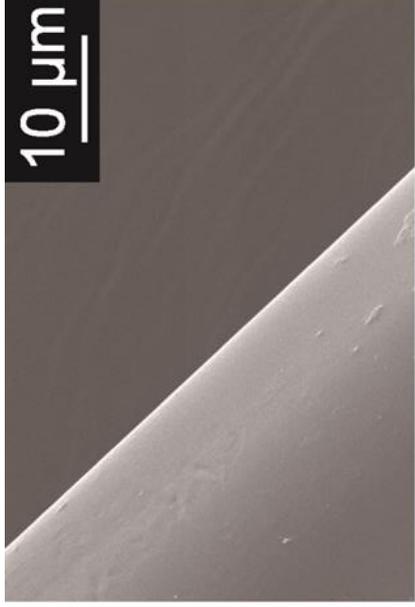
SSS-p-ST 繊維および SrTreat の海水中での Sr 除去率と浸漬時間との関係を

Table 4-1 Properties of modified fibers and its Sr removal performance

fiber	impregnation percentage [%]	removal percentage of Sr [%]	selectivity coefficient [—]	
			Sr/Mg	Sr/Ca
SSS-P-ST	17	86	33	3.2
SSS-ST	13	60	11	2.3
DMAEMA-P-ST	9	82	3	2.7



(a) SSS-p-ST fiber



(b) SSS-grafted fiber

Fig. 4-3 SEM images of the surface of SSS-p-St and SSS-grafted fibers

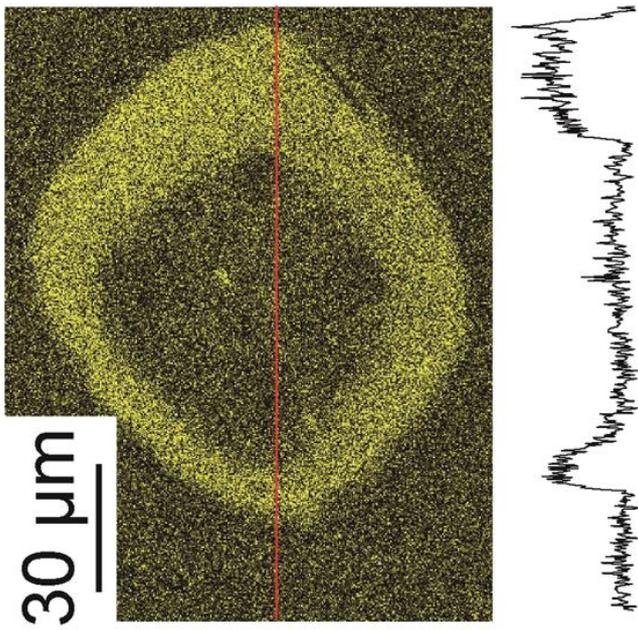


Fig. 4-4 EDS image of distribution of Ti across SSS-p-ST fiber

Fig. 4-5 に示す。SrTreat は 24 時間で Sr を 80% 除去した。一方、SSS-p-ST 繊維は 60 分で Sr を 80% 除去した。SSS-p-ST 繊維が海水中の Sr を高速に除去できたのは、SrTreat の吸着サイトは粒子（粒径 600 μm ）内部に多く存在するのに対し、SSS-p-ST 繊維の吸着サイトは、粒径約 4 μm の微粒子が繊維周縁部に存在し、 Sr^{2+} の拡散移動距離が短いためである。

4.4 結言

放射線グラフト重合法を適用して、ナイロン繊維を基材に用いて、カチオン交換基またはアニオン交換基をもつビニルモノマー（SSS または DMAEMA）をグラフト重合した。その後、チタンイオン種を吸着させた後、水酸化ナトリウムおよび過酸化水素とメタノール混合溶液と接触させて繊維表面にチタン酸ナトリウムを担持させた。得られたチタン酸ナトリウム担持繊維を観察して、担持物の形状およびチタン元素の分布を調べた。また、海水中でのストロンチウムの吸着速度を測定し、市販品と比較した。その結果、次の結論を得た。

- (1) ストロンチウム除去能および化学的安定性による繊維強度の点から、SSS-p-ST 繊維が港湾除染に適していることがわかった。
- (2) SSS-p-ST 繊維表面に担持されたチタン酸ナトリウムは、長径約 4 μm の針状結晶であり、繊維周縁部に集中して担持された。また、イオン交換により固定したチタンイオン種の 98% を沈殿生成反応により、担持できた。
- (3) SSS-p-ST 繊維は、市販のチタン酸ナトリウム顆粒（SrTreat）に比べて、体積あたりの外部接触面積が大きい吸着材であるため、海水中からストロンチウムを高速に除去できた。

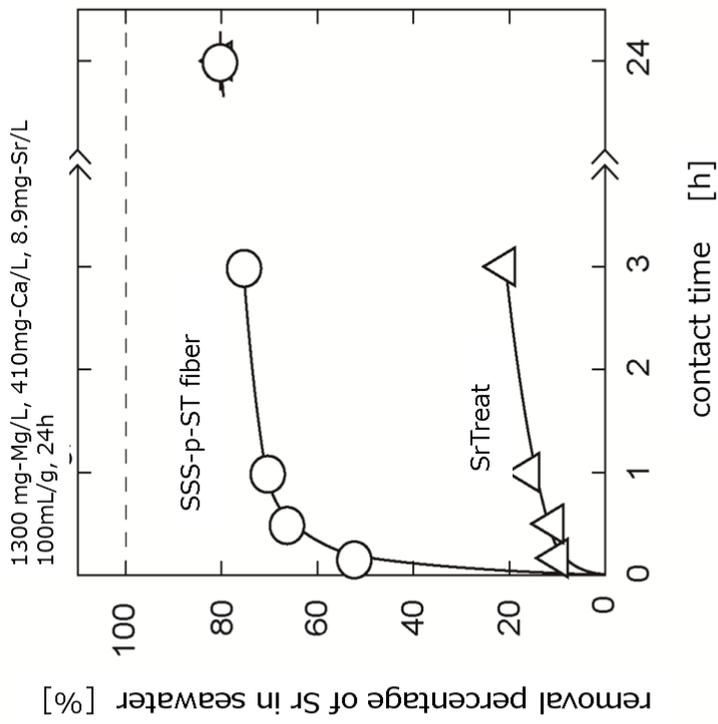


Fig. 4-5 Removal percentage of Sr in seawater as a function of contact time in batch mode

第4章の引用文献

- 1) 資源エネルギー庁 IRID, 汚染水問題への対応に係る技術提案募集についてのワークショップ資料 (2013年10月)
- 2) J. Lehto and A. Clearfield, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **118**, 1-13 (1987).
- 3) A. I. Bortun, L. N. Bortun, and A. Clearfield, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **15**, 909-929(1997).
- 4) Y. Takahatake, S. Watanabe, A. Shibata, K. Nomura, Y. Ito, and Y. Koma, *Proceedings of GLOBAL 2011Makuhari, Japan, Dec. 11-16, 2011*, **46285**, 1-5(2011).
- 5) ダイアイオン® DIAION® イオン交換樹脂・合成吸着剤マニュアル 2, 三菱化学株式会社 イオン交換樹脂事業部, p. II-12 (2008).
- 6) 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).
- 7) 斎藤恭一, 化学, **67**(11), 35-37(2012).
- 8) K. Ikeda, D. Umeno, K. Saito, F. Koide, E. Miyata, and T. Sugo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 5727-5732 (2011).
- 9) 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, and K. Saito, *J. Ion Exch.*, **24**, 8-13(2013).
- 10) E. A. Behrens, P. Sylvester, and A. Clearfield, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 101-107(1998).
- 11) M. C. Duff, D. B. Hunter, D. T. Hobbs, S. D. Fink, Z. Dai, and J. P. Bradley, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5201-5207(2004).

- 12) A. Clearfield, D. G. Medvedev, S. Kerlegon, T. Bosser, J. D. Burns, and M. Jackson, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **30**, 229-243(2012).
- 13) D. Schwarzenbach, *Inorg. Chem.*, **9**, 2391-2397(1970).
- 14) “福島第一 原子力発電所内汚染処理技術のための基礎データ収集,”
<http://www.nuce-aesj.org/doku.php?id=projects:clwt:start>.
- 15) Y.Fovet, J.-Y. Gal, and F. T.-Chemla, *Talanta*, **53**, 1053–1063(2001).
- 16) M. Nyman and D. T. Hobbs, *Chem. Mater.*, **18**, 6425-6435(2006).

第5章 含水酸化チタンの析出担持の仕組み

5.1 緒言

2011年3月11日の東日本大震災に伴う東京電力(株)福島第一原子力発電所のメルトダウンの事故後に、放射性セシウム(Cs-137)やストロンチウム(Sr-90)などの放射性物質が環境中に放出された。海水中にはもともと非放射性セシウムやストロンチウムが、それぞれ 3.0×10^{-4} および 8 mg/L の濃度で溶存している¹⁾。2013年10月の時点で、東電福島第一原発の港湾内1~4号機取水路前の海水(約16万m³)には、Cs-137 および Sr-90 が、それぞれ 76 Bq/L および 220 Bq/L 検出されている²⁾。これを換算すると、それぞれ 2.3×10^{-8} および 4.4×10^{-8} mg/L となり、非放射性セシウムやストロンチウムに比べるとかなり低い値である。吸着材は放射性と非放射性とを識別できないことから、吸着材には高容量が、また、海水中には一価や二価のイオンが高濃度で溶存していることから、吸着材には高い選択性が要求される。

第2章および第4章で、放射線グラフト重合法を適用して、セシウムやストロンチウムを除去するための吸着繊維を提案してきた³⁻⁶⁾。ナイロン繊維に付与したグラフト鎖にセシウムに対して選択性の高いフェロシアン化コバルト微結晶を担持した^{3,4)}。ストロンチウム除去のためには、ストロンチウムに対して選択性の高いチタン酸ナトリウム微結晶⁷⁻¹¹⁾を同様に担持し、イミノ二酢酸基よりも海水中からストロンチウムを選択的に除去できることを示した⁵⁾。

第4章で、放射線グラフト重合法を適用して作製したカチオンおよびアニオン交換繊維に、それぞれチタンのカチオン種 ($\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$) およびアニオン種 ($\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$) を吸着させた後に、過酸化水素の存在下での水酸化ナトリウムとの反応によってチタン酸ナトリウムを沈殿生成させる作製経路を提案した。さらに、繊維のストロンチウム除去性能と物理的強度の点から、カチオン交換繊維を担体に用いる作製経路が優れていることを示した。しかしながら、グラフト鎖内でのチタン酸ナトリウム微結晶の析出および担持の詳細は未だ不明で

ある。

吸着繊維のストロンチウム除去能の向上のため、そして吸着繊維の再現性の高い作製法の確立のため、カチオン交換繊維へのチタン酸ナトリウム担持の仕組みを調べる必要がある。本章の目的は、カチオン交換繊維へ担持するチタン酸ナトリウムの前駆体となる含水酸化チタンの担持工程に注目し、グラフト鎖内での沈殿生成および担持の仕組みを明らかにすることである。

5.2 実験

5.2.1 基材および試薬

基材として、6-ナイロン繊維（直径 40 μm ，東レ(株)製，以後，ナイロン繊維と略記）を用いた。*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム ($\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ，以後，SSS と略記) は和光純薬工業(株)から購入し，そのまま使用した。30% 硫酸チタン水溶液 ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) は和光純薬工業(株) から購入した。その他の試薬は分析用および特級を用いた。

5.2.2 カチオン交換グラフト鎖の付与

含水酸化チタン担持繊維の作製経路を **Fig. 5-1** に示す。まず，基材のナイロン繊維にガンマ線 30 kGy を照射し発生したラジカルを開始点として，スルホン酸基をもつビニルモノマー（SSS）をグラフト重合した。得られた繊維を SSS 繊維と呼ぶ。ここで，グラフト率およびスルホン酸基密度を，それぞれ式(5-1) および(5-2)によって定義し，100%および 2.4 mmol/g に設定した。

$$\text{グラフト率 [\%]} = 100 \times (\text{グラフト鎖の重量}) / (\text{ナイロン繊維の乾燥重量}) \quad (5-1)$$

$$\begin{aligned} \text{スルホン酸基密度 [mmol/g]} \\ = (\text{スルホン酸基のモル数}) / (\text{SSS 繊維の乾燥重量}) \end{aligned} \quad (5-2)$$

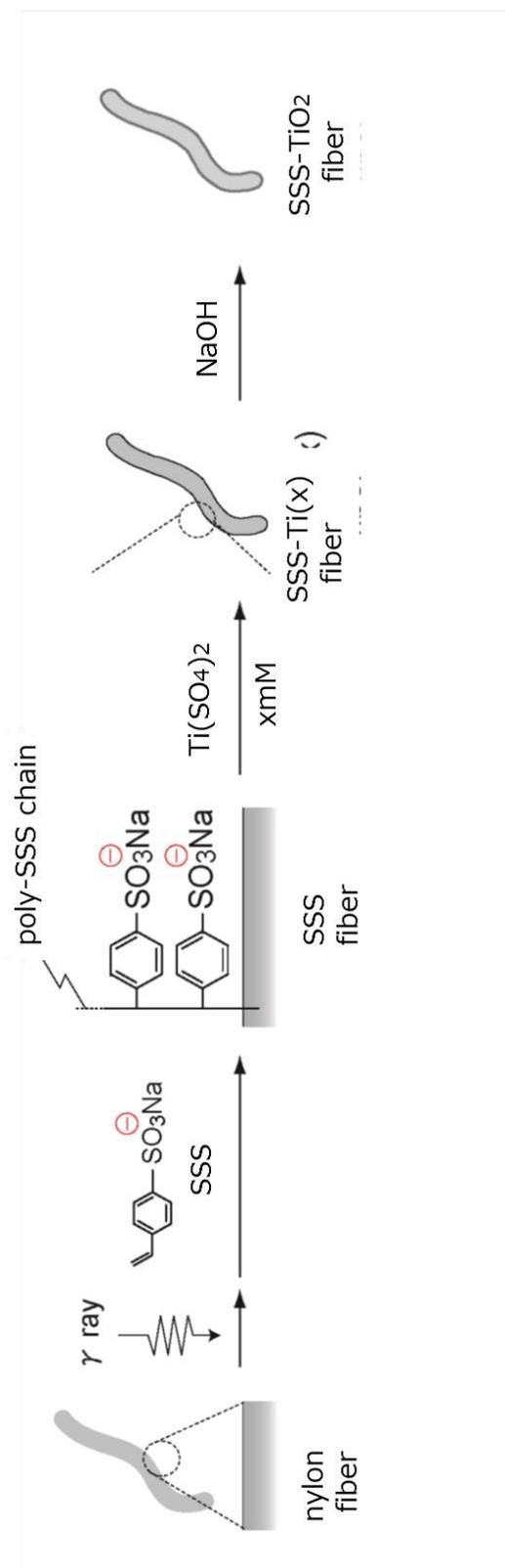


Fig. 5-1 Impregnation scheme of hydrous titanium oxide onto cation-exchange fiber

作製した SSS 繊維は 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液に、次式で定義される液繊維比が 100 mL/g となるように 25℃で 30 分間浸漬し、その後、十分に水洗した。

$$\text{液繊維比 [mL/g]} = (\text{溶液の体積}) / (\text{繊維の乾燥重量}) \quad (5-3)$$

5.2.3 カチオン交換グラフト鎖へのチタンイオン種の固定

SSS 繊維を 10~100 mM 硫酸チタン水溶液に 25℃で 1 時間浸漬させた。このとき液繊維比を 100 mL/g に設定した。得られた繊維を SSS-Ti(x)繊維と呼ぶ。ここで、x は硫酸チタン水溶液のモル濃度 [mM] を示す。SSS 繊維浸漬前後の溶液中の Na および Ti を誘導プラズマ結合発光分析装置を使って定量した。液中の Ti の減少量から SSS 繊維にイオン交換吸着したチタンイオン種のモル数を算出し、SSS 繊維中のスルホン酸基に対するチタンイオン種の結合モル比を式(5-4)から算出した。また、液中のチタンイオン種とのイオン交換によって SSS 繊維から溶出した Na イオンのスルホン酸基に対するモル比を、Na 溶出モル比として式(5-5)によって算出した。

$$\begin{aligned} \text{Ti 結合モル比 [-]} \\ &= (\text{チタンイオン種の吸着モル数}) / (\text{Ti 結合前のスルホン酸基のモル数}) \end{aligned} \quad (5-4)$$

$$\begin{aligned} \text{Na 溶出モル比 [-]} \\ &= (\text{溶出した Na イオンのモル数}) / (\text{Ti 結合前のスルホン酸基のモル数}) \end{aligned} \quad (5-5)$$

5.2.4 カチオン交換グラフト鎖への含水酸化チタンの析出担持

作製した SSS-Ti(x)繊維を 0.1~1.0 M 水酸化ナトリウム水溶液に 25℃で 1 時間浸漬させ、繊維に含水酸化チタンを担持した。ここで、液繊維比は 100 mL/g

でおこなった。得られた繊維を SSS-TiO₂ 繊維と呼ぶ。浸漬前後の溶液中の Na および Ti を定量し, SSS 繊維に吸着していた Ti イオン種が含水酸化チタンへ転化したモル比率を式(5-6)によって Ti モル転化率として定義した。また, 重量増加量から算出した担持率を式(5-7)から算出した。

$$\text{Ti モル転化率 [\%]} = 100 \left(\frac{\text{含水酸化チタンへ転化した Ti イオン種のモル数}}{\text{(SSS 繊維に吸着していた Ti イオン種のモル数)}} \right) \quad (5-6)$$

$$\text{重量増加量から算出した担持率 [\%]} = 100 \times \left(\frac{\text{含水酸化チタンの重量}}{\text{(担持繊維の乾燥重量)}} \right) \quad (5-7)$$

5.2.5 繊維の表面観察および繊維断面の元素分布の測定

SSS および SSS-TiO₂ 繊維表面を走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子 (株) 製 JSM-6000) を使って観察した。また, SSS-Ti(28) および SSS-TiO₂ 繊維断面方向の Ti の分布を走査型電子顕微鏡-エネルギー分散分光器 (SEM-EDS, 日本電子 (株) 製 JSM-6510A) を使って測定した。

5.2.6 繊維の含水率の測定

ナイロン, SSS, SSS-Ti(28)および SSS-TiO₂ 繊維をそれぞれ純水に浸漬させた。つぎに, 各繊維をそれぞれろ紙に挟み, 水分を吸収させた。ろ紙に挟む操作を 2 回繰り返した後の繊維重量を測定し, 湿潤重量 (W_w) とした。SSS 繊維の乾燥重量 (W_d) に対する各繊維の湿潤重量の比率を, 各繊維の含水率として式(5-8)から算出した。また, ナイロン繊維の場合は, 乾燥重量としてナイロン繊維の乾燥重量を用いた。

$$\text{含水率 [\%]} = 100 \times (W_w - W_d) / W_d \quad (5-8)$$

5.3 結果と考察

5.3.1 カチオン交換繊維へのチタンイオン種の吸着

SSS繊維へのTi結合モル比と硫酸チタン濃度との関係をFig. 5-2に示す。硫酸チタン水溶液のpHを同図中に示す。市販の30%硫酸チタン水溶液を純水で希釈して調製した10~100 mM溶液のpHは1.4~0.63であった。硫酸チタン濃度28 mMまでTi結合モル比は増加し、最大で0.50となった。このとき、チタンイオン種の吸着量はSSS繊維乾燥重量あたり1.3 mmol/gであった。その後、Ti結合モル比は減少し、100 mMのとき0.32であった。このpH範囲では、チタンの90%以上が、 $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ のイオン形態で溶存している¹²⁾。

硫酸チタン濃度が高くなるとTi結合モル比が減少した理由は、硫酸チタン濃度が増加するのにともないpHが下がり、SSS繊維のスルホン酸基へのイオン交換吸着において、 H^+ と $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ とが競合するからである。同図中に、Na溶出モル比と硫酸チタン濃度との関係を示す。硫酸チタン濃度の増加にともないNa溶出モル比は増加し、最大で0.9となった。 Na^+ は、 $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ および H^+ によってイオン交換溶出され、一部がスルホン酸基に残ることがわかった。以後の実験では、SSS繊維への $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ の吸着量が最大となるように、硫酸チタン濃度を28 mM (pH 1.1) に設定した。

5.3.2 グラフト鎖への含水酸化チタンの析出担持

$\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ を吸着したSSS-Ti(28)繊維を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させて含水酸化チタンを沈殿生成させたときのTiモル転化率と水酸化ナトリウム濃度との関係をFig. 5-3に示す。水酸化ナトリウム濃度に依らず、30分間の反応で含水酸化チタンへのTiモル転化率はほとんど100%であった。したがって、水酸化ナトリウム濃度に依らず、担持率は一定(14%)であった。沈殿生成した含水酸化チタンの組成式を $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と仮定すると、28 mM硫酸チタン水溶液に浸漬してSSS繊維に結合させた $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ のモル数から、次式に従って算出した担持率は13%であり、実験値とほぼ一致した。

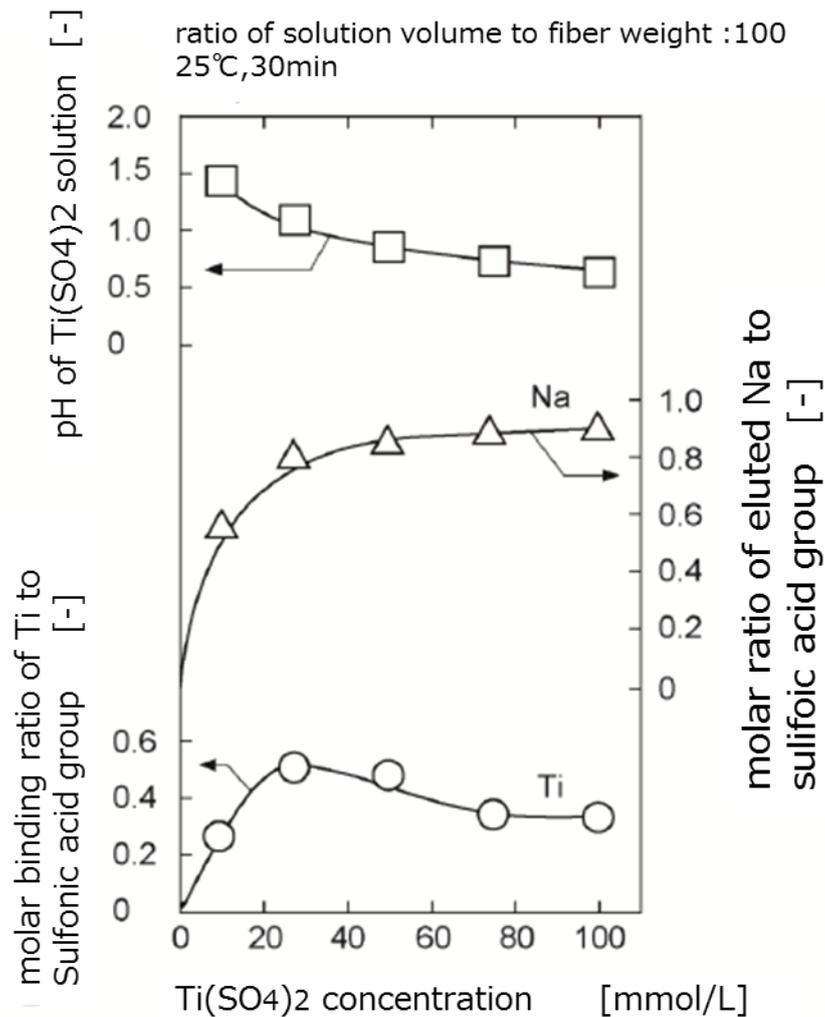


Fig. 5-2 Molar binding ratio of Ti to sulfonic acid group, molar ratio of eluted Na to sulfonic acid group, and pH of Ti(SO₄)₂ solution as a function of Ti(SO₄)₂ concentration

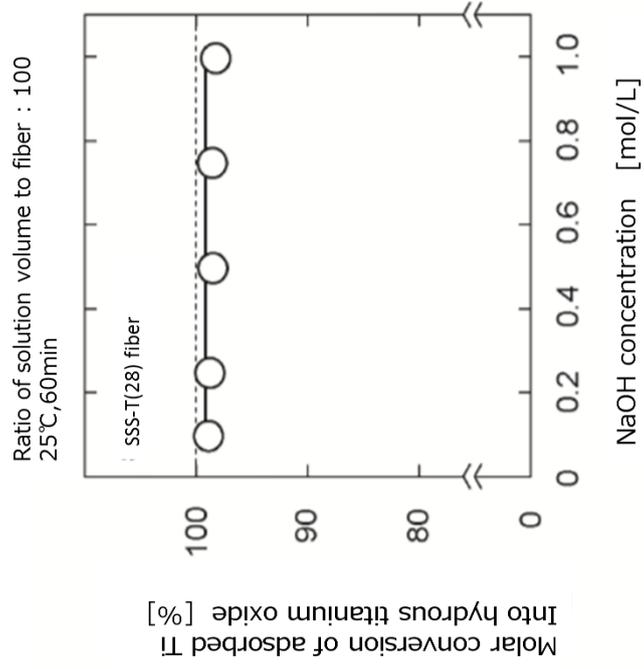


Fig. 5-3 Molar conversion of adsorbed Ti onto SSS-Ti(28) fiber into hydrous titanium oxide as a function of NaOH concentration

$$\begin{aligned}
 & \text{Ti(OH)}_2^{2+} \text{吸着量から算出した担持率} \quad [\%] \\
 & = 100 \times (\text{SSS 繊維に吸着した Ti(OH)}_2^{2+} \text{のモル数}) \\
 & \quad \times (\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O の式量}(116)) / (\text{含水酸化チタン担持繊維の乾燥重量}) \\
 & \hspace{15em} (5-9)
 \end{aligned}$$

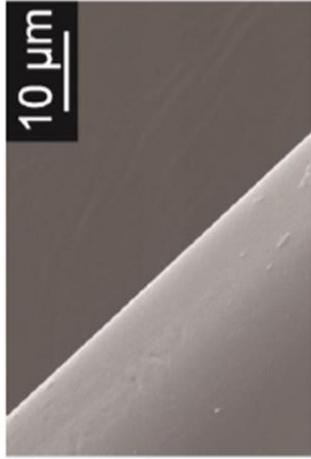
沈殿生成時に、繊維から水酸化ナトリウム水溶液へ漏出した Ti 量は繊維に結合していた Ti 量の 1%以下に相当した。したがって、イオン交換によって SSS 繊維に結合した Ti(OH)_2^{2+} はナトリウムイオンによって一旦、イオン交換されるもののバルク溶液中に漏出することなく、含水酸化チタンの沈殿生成にほとんどすべて消費され、グラフト鎖内に担持されることがわかった。

5.3.3 繊維表面の観察

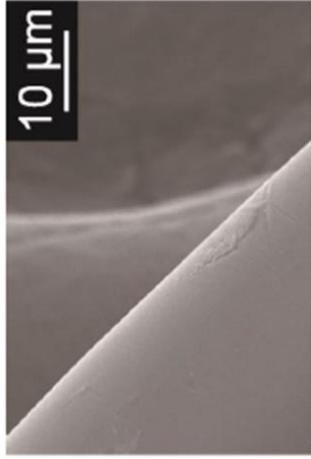
SSS および SSS-TiO₂ 繊維の SEM 画像を **Figs. 5-4(a)**と**(b)**に示す。SSS-TiO₂ 繊維の表面は、SSS 繊維のそれと比較して、わずかに粗くなった。含水酸化チタンは合成条件に応じて、ルチル型、アナターゼ型、あるいはアモルファス状の結晶構造をとることが知られている^{13, 14}。本研究で繊維に担持された含水酸化チタンは、一般的なルチルおよびアナターゼ型酸化チタンの合成温度 (80~230℃)^{7-9, 15, 16}と比較して、低温で (25℃) 合成された。そのため、アモルファス状の含水酸化チタンが析出していると考えられる。**Fig. 5-4(c)**に示すように、含水酸化チタン担持繊維を過酸化水素の存在下で水酸化ナトリウムとさらに反応させて得られる繊維では、沈殿の結晶化が進み表面に柱状のチタン酸ナトリウムの微結晶が繊維表面に観察されている⁶。

5.3.4 含水酸化チタンの繊維への析出担持の仕組み

SSS-Ti(28)および SSS-TiO₂ 繊維断面の Ti の元素分布を **Fig. 5-5** に示す。SSS-Ti(28)繊維の内部まで Ti は均一に分布していた。ここで、4つの黒い箇所はナイロン繊維の補強部材に相当する部分である。 Ti(OH)_2^{2+} は SSS 繊維の内



(a) SSS fiber

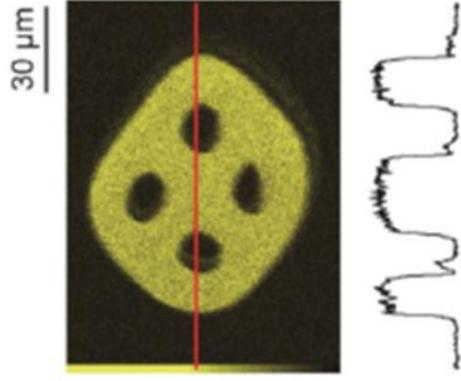


(b) SSS-TiO₂ fiber

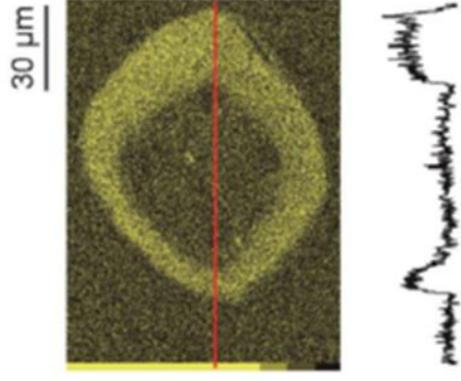


(c) SSS-p-ST fibers ⁶⁾

Fig. 5-4 SEM images of surface of SSS, SSS-TiO₂, and SSS-p-ST fibers



(a) SSS-Ti(28) fiber



(b) SSS-TiO₂ fiber

Fig. 5-5 EDS images of distribution of Ti across SSS-Ti(28) and SSS-TiO₂ fibers

部まで均一にイオン交換吸着されていること、さらにそれを捕捉しているスルホン酸基をもつビニルモノマーである SSS がナイロン繊維の内部まで均一にグラフト重合していることがわかった。一方、SSS-TiO₂ 繊維では、Ti は繊維周縁部に平均して約 14 μm の厚みで集中していた。ここから、含水酸化チタンが繊維周縁部に析出担持されることがわかった。

Ti モル転化率、繊維の表面観察、および繊維断面の Ti 元素分布の結果から担持の仕組みを考察する。Fig. 5-6 に示すように、SSS 繊維の断面全体に均一に分布するスルホン酸基に吸着した Ti(OH)₂²⁺ は、水酸化ナトリウム由来の OH⁻ と接触し、アモルファス状の含水酸化チタンとして沈殿生成すると同時に、Na⁺ と置換する。Na⁺ とのイオン交換によって、より深部で溶離した Ti(OH)₂²⁺ は、周縁で水酸化物イオン OH⁻ と接触することによって沈殿生成し、それが周縁で新たな析出に寄与する。繊維外に漏れ出る前に、繊維内での沈殿生成が起こるため、スルホン酸基に吸着した Ti(OH)₂²⁺ がほぼ全量担持に利用される。

ナイロン、SSS、SSS-Ti(28)、および SSS-TiO₂ 繊維の含水率を Fig. 5-7 に示す。まず、ナイロン繊維の含水率 13% から SSS 繊維の含水率は 130% へ増加した。この増加は、ナイロン繊維に強酸性カチオン交換基をもつビニルモノマー (SSS) をグラフト重合することによって、スルホン酸基同士の荷電反発によってグラフト鎖が伸長し、また、スルホン酸基の水和水が増えるためである。つぎに、SSS 繊維に Ti(OH)₂²⁺ を結合させると、含水率は 130% から 50% に減少した。スルホン酸基をもつグラフト鎖が Ti(OH)₂²⁺ によってイオン架橋され、縮するためである。さらに、SSS-Ti(28) 繊維が水酸化ナトリウムと反応して含水酸化チタンの沈殿が生成して SSS-TiO₂ 繊維になると、その含水率は SSS 繊維の含水率と同程度 (130%) に戻った。これは Ti(OH)₂²⁺ がグラフト鎖から溶出してイオン架橋が外れるためである。アモルファス状の含水酸化チタンはグラフト鎖と同様負に帯電しているため、静電的に反発し、空間が確保される結果として水分を保持できると考えられる。第 3 章で Fig. 3-6 にアニオン交換繊維と Co-FC との間の静電吸着力が寄与していると考えたが、その考察を

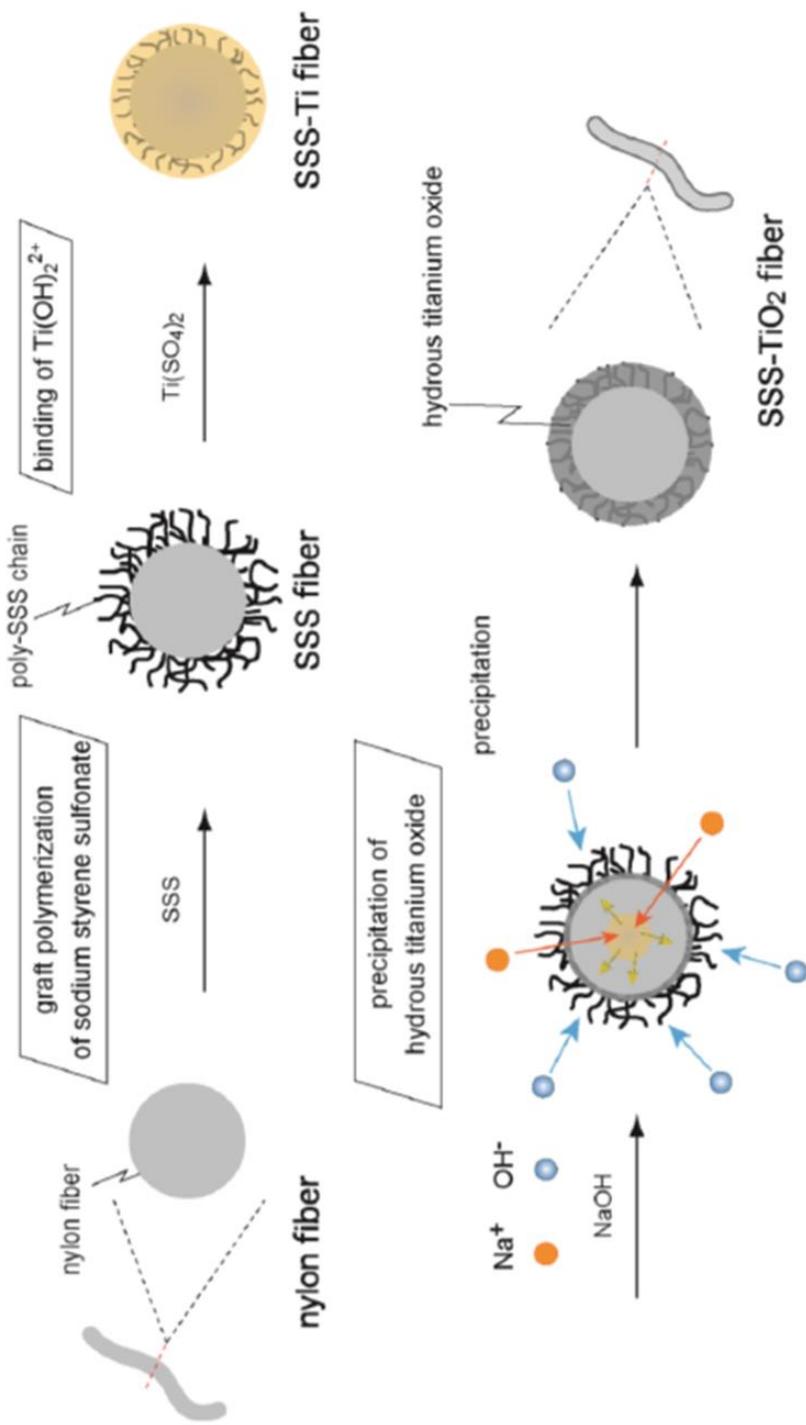


Fig. 5-6 Possible scheme for impregnation of hydrous titanium oxide onto cation-exchange fiber

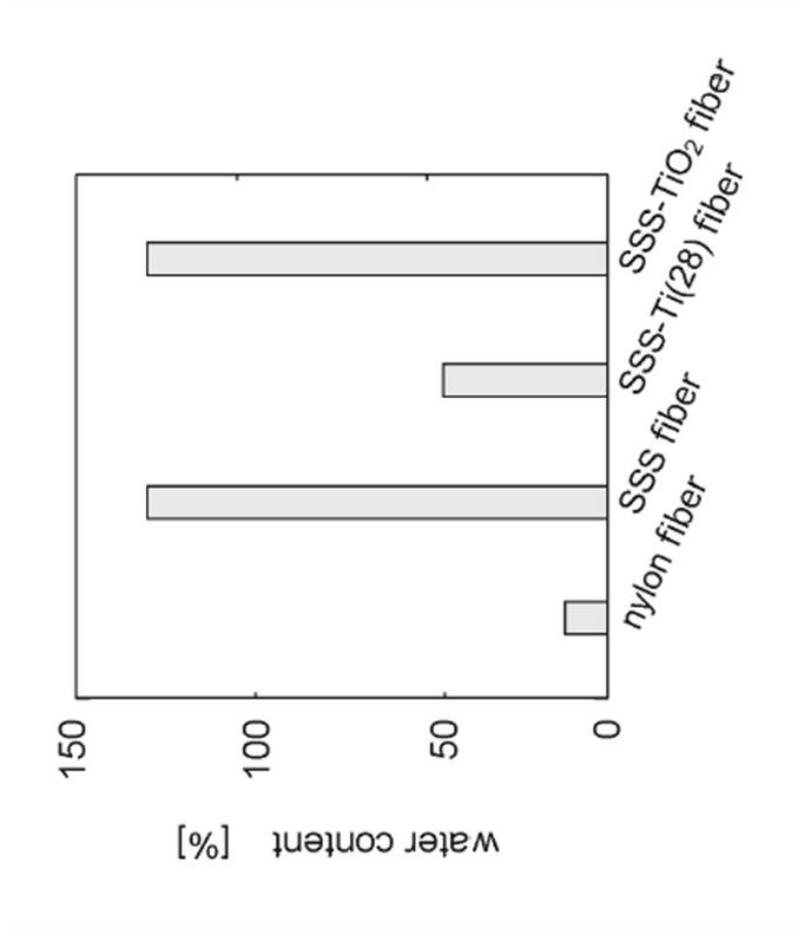


Fig. 5-7 Water contents of various fibers

支持した結果となっている。

5.4 結言

東京電力(株)福島第一原子力発電所港湾内の海水に極微量で溶存している Sr-90 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、チタン酸ナトリウム担持繊維が提案されてきた。本研究では、カチオン交換基をもつグラフト鎖へ含水酸化チタンを担持するときの仕組みを、沈殿生成時のチタンの物質収支、担持後の繊維断面の Ti の元素分布、そして担持に伴う繊維の含水率の変化から考察した。

スチレンスルホン酸ナトリウム (SSS) をグラフト率 100%でグラフト重合したナイロン繊維を、28 mM 硫酸チタン水溶液 (pH 1.1) に液繊維比 100 mL/g で浸漬させて、1.3 mmol/g の吸着量でチタンイオン種として $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ をイオン交換吸着させた。その繊維を 0.1~1.0 M の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させた。沈殿生成した含水酸化チタンが繊維周縁部に担持された。このとき、 $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ の Ti がほとんどすべて含水酸化チタンの沈殿生成に消費されることがわかった。SSS グラフト繊維の断面全体に均一に吸着した $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ は、先ず繊維表層において、NaOH 由来の OH^- との反応によって、アモルファス状含水酸化チタンを沈殿生成し、同時に Na^+ と置換する。さらに深部に吸着した $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ は、 Na^+ の侵入および濃度勾配によって繊維周縁部に向かって移動し、繊維の外に漏れ出す前に周縁部での OH^- と接触することによって、含水酸化チタンの沈殿がさらに析出する。このようにして、周縁部での含水酸化チタンの析出担持量が増え、 $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ の吸着量から算出される担持量に達した。

第5章の引用文献

- 1) 堀部純男, 大場忠道, 北野 康, 猿橋勝子, 杉村行勇, 坪田博行, 三宅泰男, “海洋学講座 第 6 版 海洋無機化学”, 東京大学出版会, 東京, ISBN 3340-65068-5149(1975).

- 2) 資源エネルギー庁 IRID,汚染水問題への対応に係る技術提案募集についてのワークショップ資料 (2013年10月)
- 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. Kozima, D. Umeno, K. Saito, S. Asai, and T. Sugo, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **48**, 1281-1284 (2011).
- 4) 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, **24**, 8-13(2013).
- 5) 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).
- 6) 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).
- 7) J. Lehto and A. Clearfield, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **118**, 1-13 (1987).
- 8) A. I. Bortun, L. N. Bortun, and A. Clearfield, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **15**, 909-929(1997).
- 9) J. G. Decaillon, Y. Andres, B. M. Mokili, J. Ch. Abbe, M. Tournoxand, and J. Patarin, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **20**, 273-291 (2002).
- 10) P. Sylvester, T. Mollerand, and T. Adams, *Appl. Radiat. Isot.*, **64**, 422-430 (2006).
- 11) M. Nyman and D. T. Hobbs, *Chem. Mater.*, **18**, 6425-6435(2006).
- 12) Y. Fovet, J.-Y. Gal, and F. T.-Chemla, *Talanta*, **53**, 1053-1063(2001).
- 13) 大井健太, “無機イオン交換体 –選択的分離機能の発現と応用-”, (株)NTS, 東京, ISBN 978-4-86043-348-2(2010).
- 14) H. Ichinose, M. Terasakiand, and H. Katsuki, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **22**, 33-40(2001).

- 15) A. Clearfield, D. G. Medvedev, S. Kerlegon, T. Bosser, J. D. Burns, and M. Jackson, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **30**, 229-243(2012).
- 16) A. Merceille, E. Weinzaepfel, Y. Barre, and A. Grandjean, *Sep. Purif. Tech.*, **96**, 81-88(2012).

第6章 除染用吸着繊維の製造のための放射線グラフト重合装置

6.1 緒言

放射線グラフト重合法を、放射線照射のタイミングによって、前照射法と同時照射法に分類できる。前照射法の2つの大きな利点は、照射工程と重合工程を分離できること、およびホモポリマーが生成しにくいことである。さらに、照射を専門企業に依頼できること、そして照射基材中のラジカルを低温で保存できることから前照射法は便利である。

放射線グラフト重合法を適用してこれまでに製造されてきた製品は、つぎの6つである。ボタン電池用隔膜（ユアサコーポレーション(株)）、微量金属イオン除去用フィルタ（旭化成ケミカルズ(株)）、タンパク質精製用イオン吸着多孔性中空糸膜（旭化成メディカル(株)）、塩基性ガス吸着不織布（(株)イー・シー・イー）、ヨウ素添着フィルタ（(株)環境浄化研究所と(株)イー・シー・イーの共同開発）、そしてセシウム除去用吸着繊維（(株)環境浄化研究所）である。これらの製品化には日本原子力研究所（現在の日本原子力研究開発機構）と千葉大学の研究成果が活用されている¹⁾。

放射線グラフト重合法を適用し、安定した製品の品質を確保しながら合理的なコストでの製造を達成するには、照射工程と重合工程の綿密な設計が不可欠である。放射線グラフト重合を実験室でおこなうと1回の実験で1～10グラムの材料作製であるのに対して、工場でおこなうと1回の運転で10～100キログラムの製品製造である。例えば、東京電力(株)福島第一原子力発電所構内のタンクに貯蔵されている汚染水の量は、2014年10月末の時点で50万トンである。その汚染水からセシウムを除去するには、その体積の10000分の1の重量の吸着繊維が必要であり、50トンと算出できる。この用途には吸着繊維の大量製造装置が必要となる。

本章では、まず、工業規模での放射線照射について述べる。つぎに、これまでの放射線グラフト重合製品とその製造装置をまとめる。さらに、除染用吸着

繊維の大量製造装置（1回に100 kgの吸着繊維の製造）の設計について述べる。最後に、その吸着繊維から作ったwindフィルタの除染現場での使用例とその効果を紹介する。

6.2 基材への放射線の照射

工業的に利用できる放射線照射の線源は、ガンマ線と電子線である。ガンマ線前照射手法では、例えば、不織布を巻いたままの状態でも照射できる点、そして照射後に冷蔵貯蔵箱をグラフト重合工場に搬送できる点が有利である。ただし、線量率が低く、グラフト重合に必要な20~200 kGyの照射線量を得るには数時間以上の照射を要する。**Fig. 6-1**はガンマ線照射用の照射箱の写真である。照射の個数を増やすことによって大量製造に対応可能である。基材への均一な照射を達成するには、箱の移動やドライアイスの補給での工夫が必要である。一方、電子線前照射手法では、筆者²⁾は、**Fig. 6-2(a)**に示す電子線照射容器を開発した。この装置では**Fig. 6-2(b)**に示すように、窒素冷却により容器内の温度上昇を抑えている。

ポリエチレン/ポリプロピレンからなる複合繊維を基材に用いて、ガンマ線を150 kGy照射後、窒素雰囲気にて一定温度（-20℃または-30℃）で放置したときのラジカル濃度の経時変化を**Fig. 6-3**に示す。照射後に冷蔵保存（-30℃）して2~3週間以内にグラフト重合に移行するのであれば、グラフト重合にまったく問題はないことがわかった。照射工程と反応工程とを分離できるという点は、機能材料の製造企業にとって有利である。

6.3 放射線グラフト重合製品と製造装置のまとめ

6.3.1 ボタン電池用隔膜：世界初の放射線グラフト重合製品

日本原子力研究所高崎研究所（現在、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所）は湯浅電池株式会社（当時）を指導して、放射線グラフト重合法を適用したボタン電池用隔膜の製造プロセスを1980年代前半に完成させた。30年

non-woven fabric sheet

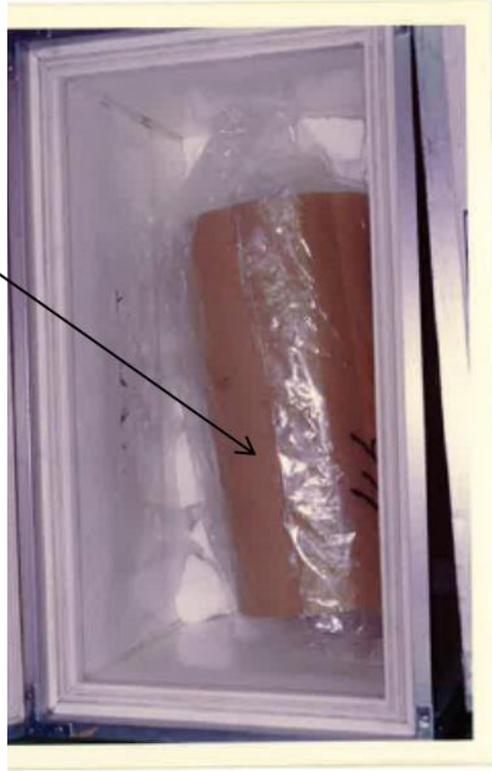
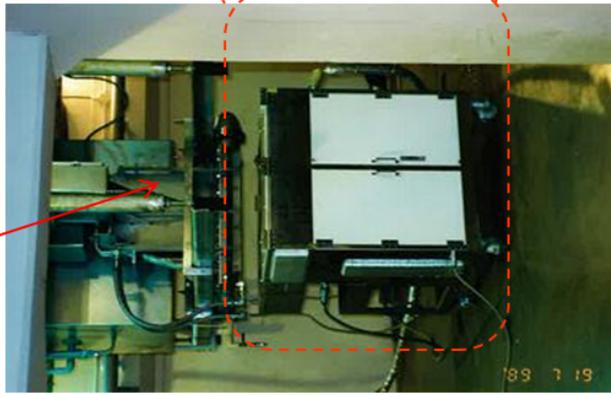
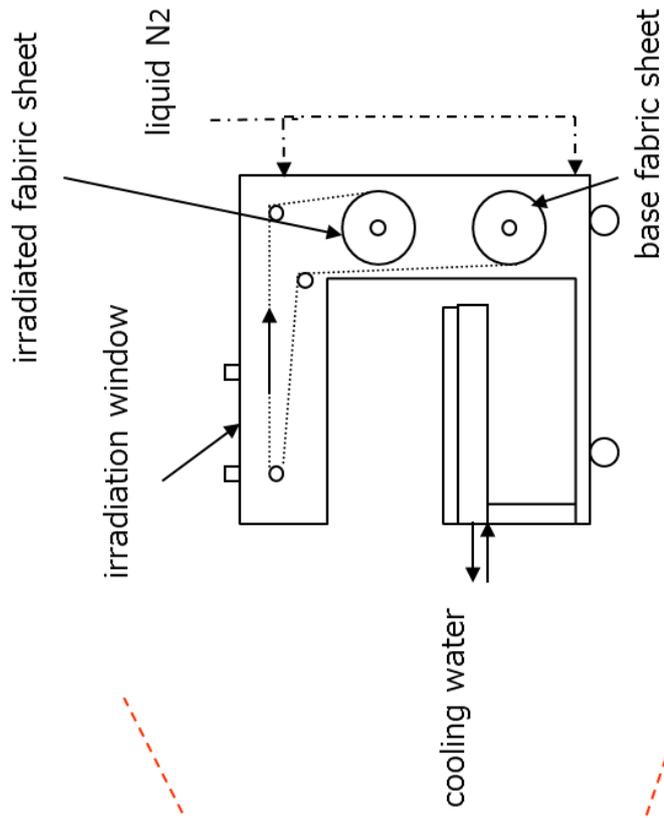


Fig. 6-1 Box designed for gamma-ray irradiation

electron beam



(a) Irradiation vessel under electron beam



(b) Internal structure of irradiation vessel

Fig. 6-2 Vessel designed for electron-beam irradiation

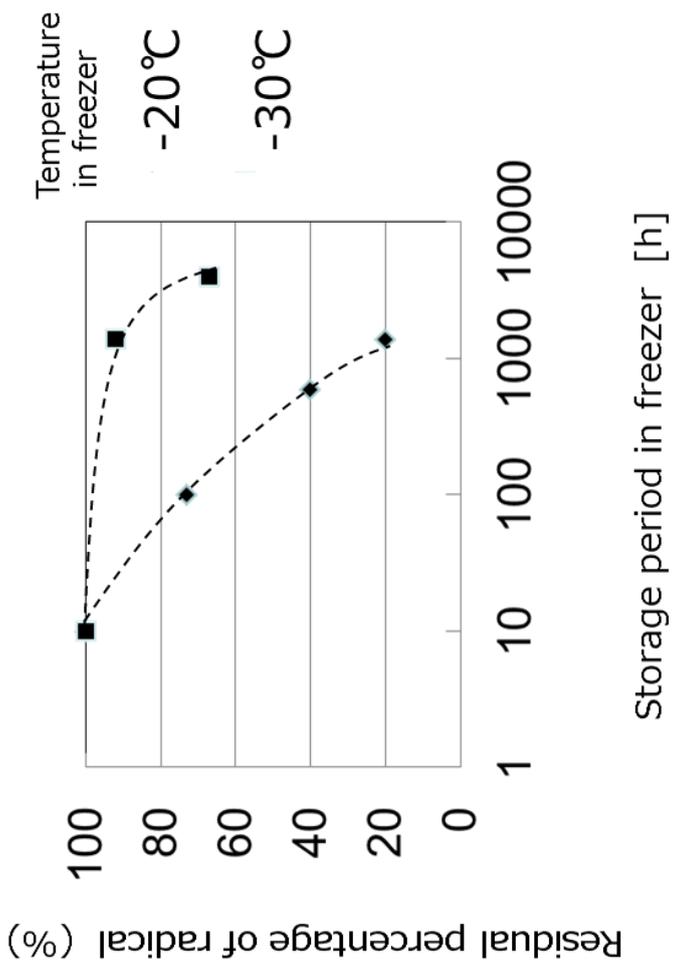
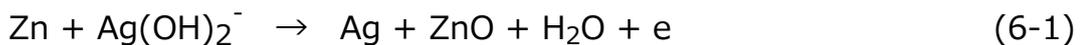


Fig. 6-3 Radical decay of non-woven fabric made of polyethylene/polypropylene fiber stored in freezer

以上経った今でも、ユアサコーポレーション(株)がボタン電池用隔膜として製造販売しているグラフト重合材料である。直径 20 cm, 長さ 40 cm ほどの、高密度ポリエチレン製フィルムにアクリル酸をグラフト重合したフィルムの巻物が製品形態である。放射線グラフト重合法を適用した世界で初めての工業製品である。

ボタン電池（酸化銀電池）の構造を **Fig. 6-4** に示す。この電池にはそれまで隔膜として半透膜が使われていた。図の右側（負極の亜鉛電極側）の電解液（40% 水酸化カリウム水溶液）から、わずかながらも KOH が隔膜を通過して図の左側（正極の銀電極側）に拡散移動する。それによって $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ が生じ、このイオンがさきほどと逆方向に隔膜を通過して拡散移動する。すると、亜鉛電極で次の反応が起きる。



この反応によって電池が劣化し、寿命が短い電池となっていた。

この劣化の引き金となる水酸化物イオン (OH^-) が銀電極側に移動しないように、隔膜としてカチオン交換膜を採用することが須郷³⁾によって考案された。 OH^- はカチオン交換膜を透過できない。高密度ポリエチレン製フィルムの内部まで均一にアクリル酸 ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) をグラフト重合した。直径 1 cm 程度のボタン電池に入れる隔膜であるから、面積方向にも厚さ方向にも膨潤の許容範囲は狭い。このアクリル酸グラフトポリエチレンフィルムが隔膜に採用されたことによってボタン電池の寿命が飛躍的に伸びた。

電池の隔膜としての電気抵抗や輸率の要求性能を満たすように、グラフト率が規定の値に制御された。グラフト重合が進むということは、基材のポリエチレンフィルムに対して接ぎ木高分子鎖の重量が増えていくことであるので、フィルムは膨らむ。基材フィルムの延伸のさせ方によってグラフト重合にともなって面積方向や厚さ方向に増える割合は異なるにしても、面積も厚さも増える。

均

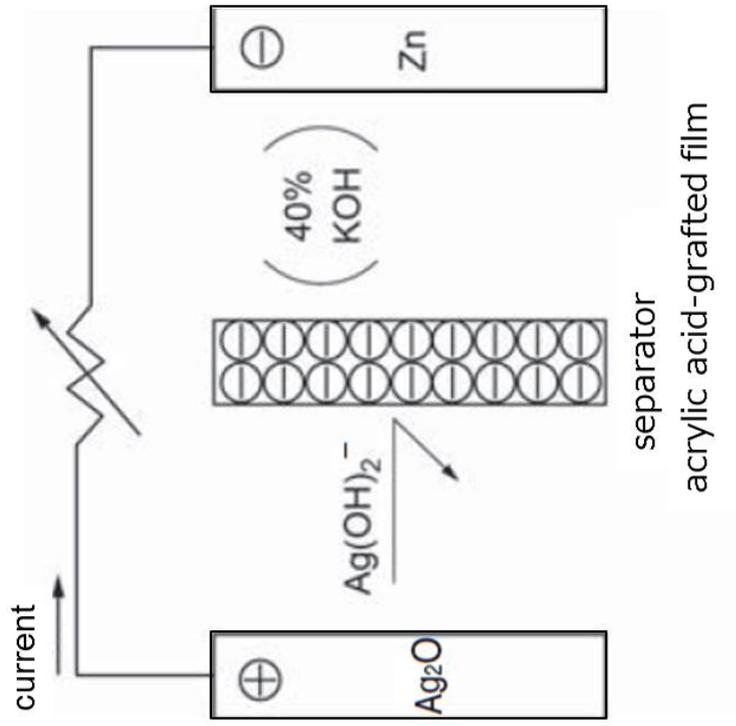


Fig. 6-4 Diagram of button-type silver-oxide battery

ーにグラフト重合させ、シワをつくらない工夫も施されている。この技術は1976年に「放射線を利用した長寿命電池の実用化」で科学技術庁長官賞を受賞している。

6.3.2 イオン交換吸着多孔性中空糸膜：世界初の中空糸型吸着材料

旭化成工業(株) (当時) が、超純水中に溶存している超微量の金属イオンを除去するために、ポリエチレン製多孔性中空糸膜に、放射線照射後に、ビニルモノマーとしてスチレン (St) をグラフト重合し、その後、St グラフト鎖中のベンゼン環にスルホン酸基を導入した。もともと精密濾過膜であるので超純水中から粒子を除去できる。そこにイオン交換グラフト鎖が付与されてイオン (ここでは、 Na^+ 、 Cu^{2+} などのカチオン) も除去できるようになった。ppb ($\mu\text{g/L}$) さらには ppt (ng/L) レベルの金属イオンを捕集できるので超純水製造に有用であった。しかし、スルホン酸型カチオン交換多孔性中空糸膜の製造コストを下げる必要があった。

旭化成ケミカルズ(株)は、基材を、ポリエチレン製多孔性中空糸膜からポリエチレン製粒子に切り替えて、微量金属イオン除去用イオン交換材料の製造コストを下げた。最終形状がバウムクーヘン状になるように金型を作り、そこに粒子を充填して、粒子の表面を融かすことによって焼結させた。グラフト重合と官能基導入を経て得られたカチオン交換粒子から作った「バウムクーヘン状粒子集合体」の内面から外面へと超純水を放射状に流通させた。粒子の間隙を流れる間に、その間隙に向かって粒子表面から伸びたスルホン酸基を有するグラフト鎖によってイオンを捕集除去する仕組みである。この「バウムクーヘン状粒子集合体」の形をして容器に収納されたイオン交換体が市販されている。この技術について、旭化成ケミカルズ(株)が「**超純水用イオン吸着膜・モジュールの開発と工業化**」という成果についてイオン交換学会から2008年度技術賞を受賞している⁴⁾。

放射線グラフト重合法によって分離材料を製造すると、確実に、基材の値段より高い材料となる。電子線やガンマ線の照射代、ビニルモノマーの費用、洗浄や乾燥にかかる費用などが基材の値段に上乗せされるからである。したがって、付加価値が高い材料、例えば、抗体医薬品を製造するための分離材料に向いている。旭化成メディカル(株)は、2011年6月に、タンパク質精製用アニオン交換多孔性中空糸膜（商品名：QyuSpeed D）を世界に向けて発売した⁵⁾。

6.3.3 塩基性ガス吸着不織布：世界初の連続グラフト重合装置

半導体製造工場では、それまで微粒子の除去しか行っていなかった。しかし半導体の集積度が上がってきて、クリーンルーム内で使用する化学薬品から発生する塩基性ガスやクリーンルーム内で働く作業員から発生するアンモニアガスが半導体の歩留まり（収率）を低下させる可能性が出てきた。そこで、活性炭充填層にクリーンルーム内の空気を流通循環させてアンモニアなどの塩基性ガスを除去していた。しかしながら、活性炭はアンモニアの吸着容量が低いいため、必要量が多く、よって充填重量が重く、交換頻度も高い。さらには、物理吸着なので温度が変動すると再放出の可能性もあった。筆者⁶⁾は、活性炭に替わる吸着材としてスルホン酸基をもつグラフト鎖搭載不織布を、放射線グラフト重合法を用いて開発した。化学吸着に基づく「ケミカルフィルタ（chemical filter）」を半導体業界に初めて応用した。。

筆者が所属していた荏原製作所は2000年、本格的に放射線グラフト重合による材料製造をめざして、イー・シー・イー（Ebara Clean Environmentの頭文字をとって命名）という会社を設立した。筆者は、ポリエチレン（鞘）/ポリプロピレン（芯）製不織布に、電子線を照射後に、グリシジルメタクリレート（GMA）をグラフト重合するという工程を連続して行う製造装置を完成させた。世界初の放射線グラフト重合の連続製造ラインである。写真（Fig. 6-5）の手前から、基材（不織布の巻物）の装着部、つぎに電子線照射部、モノマー浸漬部、さらに、グラフト重合反応槽と並んでいる。

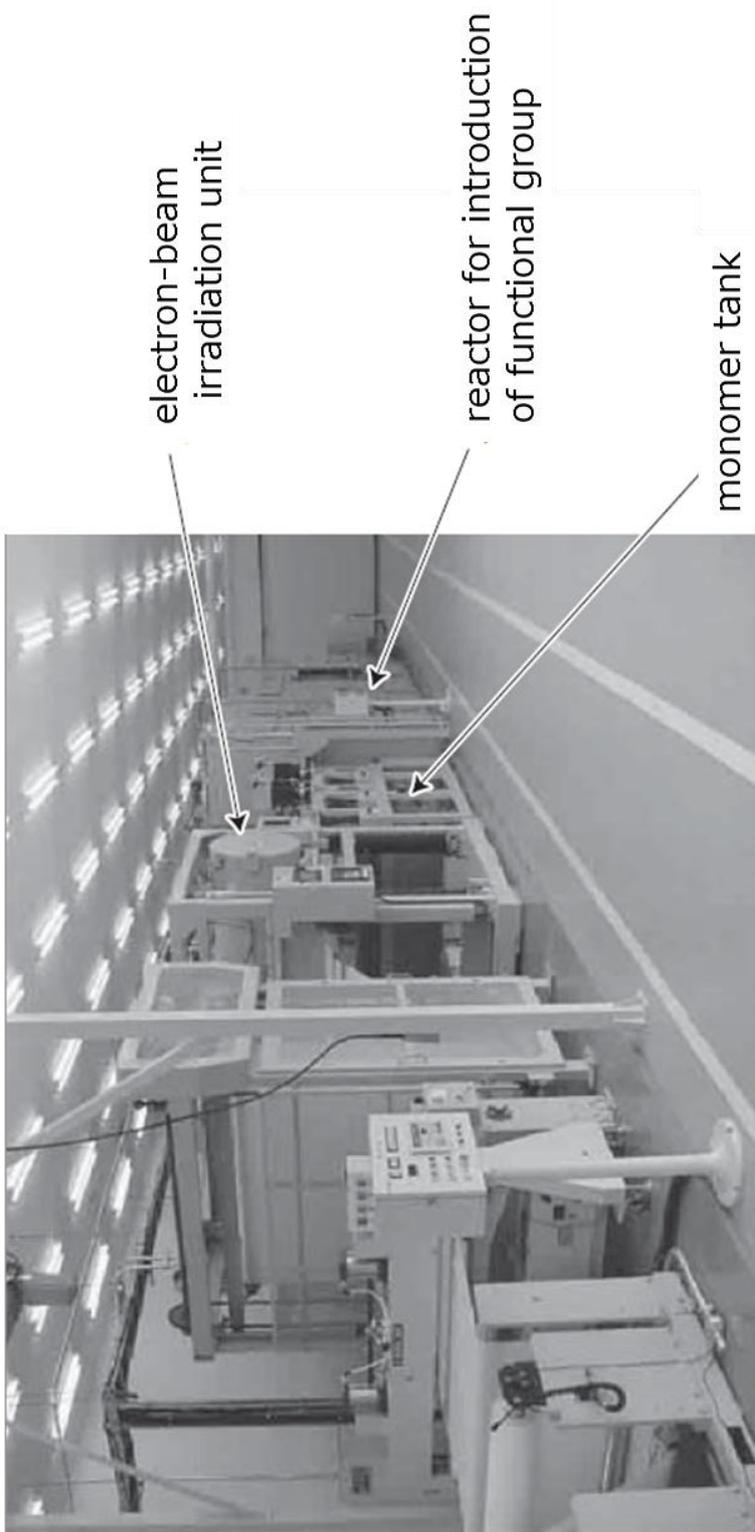


Fig. 6-5 Continuous-mode grafting apparatus for long fabric sheet

前述(6.3.1)したボタン電池用隔膜のアクリル酸グラフトポリエチレンフィルムの製造では、照射専門企業で予め電子線を照射しておいた高密度ポリエチレン製フィルムの巻物を繰り出して、アクリル酸溶液の入った反応槽に、一定時間、浸漬した。その後、洗浄、乾燥工程を経て、再び、巻物にして製品としている。一方、(株)イー・シー・イーの製造装置は、不織布の巻物を繰り出して、“その場で”(自社で)電子線を照射し、それを反応槽に浸漬した。1メートル程の幅をもつ照射不織布の全体にモノマーを染みわたらせて、均一なグラフト率を得る仕組み、また、グラフト重合の進行にともなって不織布が膨らむので、そこからシワや波打ちが発生しない仕組みを考案して初めて量産に成功した。

グラフト不織布は、クリーンルーム用の塩基性ガス除去用フィルタとして、現在も利用している。その後、不織布にN-ビニルピロリドングラフト重合させてから、ヨウ素と反応させた。これによって不織布の色は白色からうすい茶色に変わった。この変色はヨウ素(I_2)がグラフト鎖中のピロリドン構造と錯形成した証拠である。作製されたヨウ素添着マスクは「イソジンマスク」として明治製菓(株)から販売されていた。

6.4 セシウム除去用の吸着繊維の大量製造装置の設計

2011年3月11日の東日本大震災の後、3か月で千葉大学の研究室で、水中の放射性セシウムを吸着除去できる繊維の作製レシピを作り上げた。それを基にして、筆者が現在、所属している(株)環境浄化研究所が、その除染用吸着繊維を大量製造する体制を整えた。除染現場に供給できることになった。

基材の形状として、ボビン(bobbin)と呼ばれている、繊維を芯材(直径3cm程のプラスチック製の芯)に巻いた直径が約15cmの材料(重さは約1kg)を採用した。ガンマ線を照射して、ボビン全体にラジカルを均一につくった。そして、染色装置を参考にして、ボ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棒に複数個のボビンを通して縦に並べた仕掛けを装置内に数本、並置した。ボビンの内面側から外面側へとビニルモノマー液を透過させること

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”があってはならないように、グラフト重合装置でもグラフト重合“ムラ”があってはならない。

このグラフト重合装置の反応器としての型式は回分式反応器である。一回の反応で約 100 個のボビンを機能化できる (Fig. 6-6)。その後のボビンへの官能基の導入や洗浄も、ボビンの内面側から外面側へと反応液、水、そして乾燥空気を透過させて行った。こうして製造した機能性ボビンから繊維を繰り出し、除染現場の状況に対応して、織布、組み紐、ネットなど、さまざまな形態 (吸着繊維集合体) に加工できる。

6.5 吸着繊維の除染現場での利用

東京電力(株)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物質を除去するには、吸着材を用いる吸着法が有効である。吸着材には、投入や回収がしやすく、さまざまな除染システムや装置に応じて、windフィルタや組み紐などに成型できる繊維状吸着材が有効である。筆者の所属する(株)環境浄化研究所が量産しているセシウムを特異的に除去できる不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維を成型したwindフィルタは、高性能多核種除去設備 (高性能 ALPS) の前処理設備の部材に 2014 年夏に採用された。この部材を使うことによって、これまで鉄共沈法や炭酸塩沈殿法から発生していたスラリーがなくなり、廃棄物の量を 85%削減できると期待されている⁷⁾。

6.6 結言

放射線グラフト重合法を適用して製造されている製品を紹介した。分離材料への要求が厳しくなったときに、まず、巨視的な視点から分離材の形状を広く選択できること、また、微視的な視点からフレキシブルなグラフト鎖の特性を活用できること、さらには製造方法の視点からラジカルを化学試薬を使わずに作れて、グラフト重合を始めるまで低温で保存できることといった放射線グラ



Fig. 6-6 Batch-mode grafting reactor for bobbins

フト重合法の特徴が威力を発揮する。東京電力(株)福島第一原子力発電所で発生している汚染水の処理に役立てるために、ポビンに巻かれた繊維に不溶性フェロシアン化コバルトやチタン酸ナトリウムを担持するための反応装置を設計、運転した。大量製造されたポビンから作ったワインドフィルタは、高性能多核種除去設備の前処理用部材に採用された。これまでの前処理方法（鉄共沈法と炭酸塩沈殿法）から発生するスラリーをなくして放射性廃棄物の量を85%までに削減するのに貢献している。

第6章の引用文献

- 1) 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).
- 2) 藤原邦夫, 放射線化学, 88号, 33-36(2009).
- 3) 須郷高信, 放射線化学, 90号, 3-8(2010).
- 4) 古本五郎, 小泉洋介, 久保田 昇, 日本イオン交換学会誌, **20**, 116-119(2009)
- 5) H. Shirataki, C. Sudoh, T. Eshima, Y. Yokoyama, and K. Okuyama, *J. Chromatogr. A*, **1218**, 2381-2388(2011).
- 6) K. Fujiwara, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **26**, 150-155(2007).
- 7) 経済産業省ホームページ, 高性能多核種除去設備タスクフォース(第1回), 資料2, 高性能多核種除去設備整備実証事業の概要, 2013年11月29日

第7章 総括と今後の展望

7.1 各章のまとめ

第1章 序論

本研究の背景である東京電力(株)福島第一原子力発電所の汚染水処理の現状と課題をまとめた。汚染水処理に繊維状吸着材（吸着繊維）を使用する利点を述べ、その吸着繊維を、放射線グラフト重合法を用いて作製することを提案した。放射線グラフト重合法の概要を述べたのち、本論文の目的を示した。

第2章 セシウム除去用ハイブリッド吸着繊維の開発

さまざまな接触方式で海水から放射性セシウムを高速除去できる不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維を作製した。まず、アニオン交換基をもつビニルモノマー、ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）を、 γ 線を予め照射した6-ナイロン繊維にグラフト重合した。つぎに、フェロシアン化物イオンをDMAEMAグラフト繊維に吸着させた。さらに、コバルトイオンとフェロシアン化物イオンとの沈殿反応によって繊維上に不溶性フェロシアン化コバルト（ $K_2Co[Fe(CN)_6]$ ）を担持した。パイロット規模の反応器を使って、ワインド型のセシウム吸着繊維を1回で約100 kgを製造した。繊維に対する海水の重量比を100にして、回分の接触方式によって、初期濃度10 mg-Cs/Lが30分後に検出限界（0.2 mg-Cs/L）以下に減った。また、吸着等温式はLangmuir型の式に整理でき、海水中のセシウム濃度10 mg-Cs/Lのときの濃縮係数は12000であった。さらに、不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維を、空气中、500℃で、シアン化水素を発生させることなく焼却でき、減容可能であった。

第3章 フェロシアン化コバルトの析出担持の仕組み

フェロシアン化コバルト微粒子が担持されるまでのメカニズムを元素の定量および繊維断面方向の元素分布の測定によって明らかにした。アニオン交換モノマーがナイロン繊維内部にまでグラフト重合し、そのアニオン交換基へフェロシアン化物イオンが吸着していることを示した。さらに、アニオン交換繊維

に吸着しているフェロシアン化物イオンは、コバルトイオンとの沈殿生成反応それに続く塩化物イオンとの置換反応によって、すべてフェロシアン化コバルトに転換することを示した。フェロシアン化コバルトは負の電荷を有し、ナイロン繊維基材の高分子骨格と正の電荷を有する繊維内のグラフト鎖（ポリマーチェーン）との静電相互作用により、表面から深さ約 10 μ mの周縁部に強固に保持される。

第4章 ストロンチウム除去用ハイブリッド吸着繊維の開発

福島第一原発港湾内の海水に含まれる放射性ストロンチウムを除去するため、2種類のチタン酸ナトリウム（ST）担持繊維を作製した。一つは6-ナイロン繊維にスチレンスルホン酸ナトリウムをグラフト重合して得られたカチオン交換繊維にSTを担持した繊維（SSS-ST繊維）である。もう一つは6-ナイロン繊維にジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）をグラフト重合して得られたアニオン交換繊維にSTを担持した繊維（DMAEMA-ST繊維）である。海水からのストロンチウム除去を回分法によって評価し、市販のチタン酸ナトリウム粒子（SrTreat）に比べて、作製した2種類のST担持繊維は吸着速度が大きいことを示した。ST担持繊維に対する海水の重量比が100のとき、SSS-ST繊維およびDMAEMA-ST繊維の海水中でのストロンチウム除去率は、それぞれ86および83%であった。担持の経路での繊維のアルカリ耐性を考慮すると、SSS-ST繊維の方が大量製造に適していることを示した。

第5章 含水チタン酸の析出担持の仕組み

チタンイオン種の吸着したカチオン交換繊維を0.1から1.0 Mまでの濃度の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬することによってナイロン繊維に含水酸化チタンを析出担持した。まず、チタンイオン種である $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ をナイロン繊維に、放射線グラフト重合法によって、グラフト重合したスチレンスルホン酸ナトリウム高分子鎖のスルホン酸基に吸着させた。チタンの吸着量は1.3 mmol/gであり、繊維断面全体に均一に吸着した。水酸化ナトリウムのナトリウムイオンによって溶出された $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ と水酸化物イオンとの沈殿生成によって、含水酸化チタンが繊維の周縁部に形成した。このとき、チタンは、水酸化ナトリウム

溶液にほとんど漏出することなく、沈殿に転化された。得られた含水酸化チタン担持繊維中に析出担持された含水酸化チタンの含有率で定義される担持率は14%であった。

第6章 放射線グラフト重合での重合装置の設計

放射線グラフト重合法を適用して製造されている製品を数例、紹介した。分離材料への要求が厳しくなったときに、まず、巨視的な視点から分離材の形状を広く選択できること、また、微視的な視点からフレキシブルなグラフト鎖の特性を活用できること、さらには製造方法の視点からラジカルを化学試薬を使わずに作れて、グラフト重合を始めるまで低温で保存できることといった放射線グラフト重合法の特徴が威力を発揮する。東京電力(株)福島第一原子力発電所で発生している汚染水の処理に役立てるために、ボビンに巻かれた繊維に不溶性フェロシアン化コバルトやチタン酸ナトリウムを担持するための反応装置を設計、運転した。大量製造されたボビンから作ったワインドフィルタは、高性能多核種除去設備の前処理用部材に採用された。これまでの前処理方法（鉄共沈法と炭酸塩沈殿法）から発生するスラリーをなくして放射性廃棄物の量を85%までに削減するのに貢献している。

7.2 本論文の意義と価値

7.2.1 工学的意義

東京電力(株)福島第一原子力発電所内の除染の対象となっている水は、1000トン容量タンクに貯留されている50万トン（2014年10月末の時点）の汚染水、1～4号機取水路前エリアの16万トンの海水などである。除染後に吸着材は放射性廃棄物となる。したがって、作業者の被ばく量を最小化するために、吸着材の回収作業がしやすく、短時間で済む吸着材と吸着方式が要求される。吸着材の形状には、粒子やビーズではなく、繊維、さらにワインドフィルタや組み紐といった繊維集合体が適している。

本論文の第2章から第5章までの成果を活用して、市販のナイロン繊維ボビンの複数個（例えば、100個）にガンマ線を照射し、それらのボビンを染色装

置に類似した反応器に設置し、グラフト重合を実施した。それに続く、沈殿生成反応によって無機化合物の微粒子を繊維に析出担持させた。得られた吸着繊維のポビンから、除染現場に向けて、windフィルタや組み紐を製造した。

本論文の第6章で述べたように、2011年3月11日の東日本大震災から半年の間に、セシウム除去用不溶性フェロシアン化コバルト担持繊維を1回の反応で100 kgまでに大量製造できるようになった。これによって、高性能多核種除去装置（高性能ALPS）の前処理用の部材として2014年夏に採用されるまでに至った。

7.2.2 科学的価値

汚染水から放射性的セシウムおよびストロンチウムを除去するために、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の微結晶をナイロン繊維に担持した。そこではまず、強塩基性アニオン交換基や強酸性カチオン交換基を有するグラフト鎖をナイロン繊維に付与した。その荷電性グラフト鎖からなる『グラフト鎖相』は、不溶性フェロシアン化コバルトやチタン酸ナトリウムが沈殿生成反応によって『析出する場』を与えた。得られた無機化合物微結晶担持吸着繊維を水中に浸すと、セシウムやストロンチウムのイオンがイオン交換反応に基づいて、グラフト鎖相内に担持された無機化合物の微結晶内に捕捉される。

放射線グラフト重合法によって、用途に応じて、これまで、多孔性中空糸膜、多孔性シート、あるいは非多孔性フィルムを基材に選んでエポキシ基を有するグラフト鎖を付与した。その後、そのエポキシ環の開環反応によって分離を担うさまざまな官能基（イオン交換基、キレート基、疎水性配位子、およびアフィニティリガンド）が導入されてきた。そのときにはグラフト鎖に導入された官能基が分離の『主役』であった。しかしながら、除染といった難度の高い分離に対して、こうした官能基では対処できなかった。そこで、無機化合物が必要になった。その無機化合物をグラフト鎖相内に固定化する方法とその仕組みを明らかにしている点が本論文の科学的価値である。

7.3 今後の展望

東京電力(株)福島第一原子力発電所の構内に設置されたタンクに貯蔵されている汚染水は、多核種除去装置（ALPS）を使って除染した後に、安全性を確認し、関係機関の同意を得て、海に放出される計画である。この装置には、本論文のセシウム吸着繊維が実際に搭載され、放射性廃棄物の低減に役立っている。また、今後、発電所敷地内の港湾や土壌などの除染や廃炉工事が進むと、さまざまな組成の放射性物質が液体や固体の状態が発生する。作業者が安全に、確実かつ簡便に除染をおこなえるように、工夫された吸着材や吸着方式が必要になる。そのときに、基材の材質や形状を幅広く選択できる点、吸着特異性の高い無機化合物を担持するのに適している点、そして繊維状吸着材の大量製造に対応できる点から、今後も、放射線グラフト重合法が吸着材の作製技術として役立つと確信している。

謝辞

本研究は2011年3月11日から2015年1月にかけて、千葉大学大学院 工学研究科 共生応用化学専攻 バイオマテリアル研究室で行われました。研究にあたって、多くの方のご指導やご協力を頂き、ありがとうございました。この場を借りて、感謝の意を表したいと思います。

2010年に荏原を定年退職し、(株)環境浄化研究所に入社させて頂くと同時に、千葉大学大学院に入学することができました。まず、ご配慮いただいた(株)環境浄化研究所(KJK)の須郷高信氏、大学での指導教官であり研究成果を実用化へ向けて舵取りして頂いた斎藤恭一教授に厚く御礼申し上げます。ご多忙中にもかかわらず、ドクター論文の審査をして頂いた岩舘泰彦教授、唐津 孝教授、小島 隆准教授、梅野太輔准教授にも御礼申し上げます。

本論文の第2章は岡村雄介氏、第3章は杉山まい氏、第4章は海野 理氏、第5章は中谷友紀氏の研究に多くを負っています。ここに御礼申し上げたいと思います。この4名以外にも、斎藤先生の号令により、他のテーマを凍結し、除染材料の開発に取り組んだグラフトメンバー全員の学生諸君に感謝したいと思います。

震災発生の2011年から2015年までの期間、前半は卒業生の石原 量氏、原山貴登氏、岡村雄介氏、染谷孝明氏、内山翔一朗氏、杉山まい氏、平山雄祥氏、天海 亘氏、新出 拳氏が活躍してくれました。後半は佐々木貴明氏、河野通堯氏、川島青氏、後藤聖太氏、後藤駿一氏、高橋佳苗氏、中村祐樹氏に大変お世話になりました。ありがとうございます。現在のM1と4年生の片桐瑞基氏、川村竜之介氏、増山嘉史氏、工藤大樹氏にはこれからもお世話になると思いますのでよろしくお願いします。

2012年3月には経産省へ申請したNd磁石からのNd, Dy回収のテーマが採択され多少の補助金を受けられることが決定しました。これは、事業終了後に支払われる予定ですから、今はKJKが立替えています。これにより、ICP-AESが斎藤研に導入され、研究が進捗するようになりました。それまでは、外注分析に頼っていましたが(その費用の総額はICP-AESを購入できるほどでした)。また、2014年にやっと除染材料の売り上げが立つようになりましたが、それまで3年間、売れ先の決まっていない除染材料の試作用にラボの量に比べ3ケタ以上の薬品を調達しなければなりませんでした。これらは全て半端ではない費用が発生する行為です。会社の永続的発展のために、人、モノ、金を先行投資できるのが経営者の第1の責務とするなら、それを実践している須郷さんには、今も驚きです。研究開発力、交渉力、実行力は昔から並みの人と違うと思っていましたが、今は従業員を抱えているので半端ではないプレッシャーと思います。

千葉大学に入学した年に3.11の大震災が発生しました。働く場を得ると同時

に、研究テーマをも授かりました。斎藤先生の号令で、グラフトグループのこれまでのテーマが凍結され、除染材料の開発に乗り出すことになりました。このキックオフ・ミーティングで、「これまで約30年間、放射線グラフト重合法をやってきたのは、この国難に対処するためである」と発言したのを覚えています。これは、“My entire life up to that moment had been a preparation to handle that particular moment” (Chesley Sullenberger, 2009) の言葉に感銘を受けていたからです。「ハドソン川の奇跡」で150人近くの乗客・乗務員を全員生還させたUSエアウェイの機長の言葉です。

斎藤先生とお会いしたのは、原研で須郷氏を介してでしたから、30年近く前になります。放射線グラフト重合法の指導者と1番弟子、2番弟子が集まり、放射線グラフト重合法で吸着材をつくり、お国のためにお役に立ちたいと考えるのは自然の成り行きでした。大学と企業が目的を共有して行動を開始しました。私は千葉大学に入学させて頂き、こうして毎日斎藤先生のお顔を拝見して仕事をすることになるとは想像できませんでした。大学に通うようになり、真っ先に気が付きそして最も尊敬できる点は、すべての学生に社会に出て独り立ちできるよう熱意と情熱をもって接しておられる点です。本論文の内容の大半が修士の研究成果によるものですが、彼らが卒業する際、「このまま、一緒に仕事をしたいなー！」と思わせる素晴らしい面々が巣立ちました。人を育てることほど大変なことはありません。親身に指導されているお姿には頭が下がります。

原研東海の浅井志保氏にも感謝いたします。一番最初のCs吸着材(フェロシアン化鉄担持繊維)の評価を実液で実施し、「Csを除去できているようだ」と報告してくださいました。「使える」という言葉が開発の後押しをしてくれました。

研究が軌道に乗ってからの私の役割は千葉大学での研究成果を吸着材製造の現場に移転することです。サンエス工業の谷津工場の染色釜を利用して2k釜、100k釜の反応を行い、ラボと同等の性能を有する材料を製造しなければなりません。この量産化においては、サンエス工業の清水威氏、板垣龍人氏、高橋淳氏、大前健一氏、清水貴広氏に大変お世話になりました。お名前を上げない方もたくさんおられますが、この場を借りて感謝の意を表したいと思います。2011年の7月から、千葉大のレシピに基づき、谷津工場2階で2k釜の試作に40℃近い暑さにフーフー言いながら立ち会いました。DMAEMAの反応やフェロシアン化物の反応を行ったことが昨日のように思い出されます。本当に実用化できてよかったです。板垣氏の自作windフィルター製造装置には驚きました。これがないと、新型ALPSへの採用はなかったと思います。並みのエンジニアではないと驚嘆しました。

高崎の環境浄化研究所のメンバーである鈴木晃一氏、正田哲氏、長井伸人氏、白石朋文氏、太田博之氏、長井伸人氏、岩崎菜穂氏、大塚珠江氏、小林啓子氏に感謝申し上げます。有難うございます。2k釜で製造し

たポピンやモール試作品をあらゆるルートをたどって客先提案するという活動を千葉大でも行いましたが、売れない期間の長さは大変なプレッシャーであったと思います。鈴木氏は営業の統括の立場でしたから、そのプレッシャーをもろに受けておられると思います。これからも困難が多いと思いますが、課題の解決に共に取り組んでいきたいと思っています。ドクター論文を作成するための時間ができるようご配慮を頂き、ありがとうございました。

前の会社での経験から、特許は重要でした。国難に特許はそぐわないようですが、誰が最初に技術を提案したかを明確にしておかないと、必ずモノマネが出現します。お世話になった、学生を発明者に加え、今も出願を続けています。研究室近くに、知財の建屋があるため、そこでは、全ての方のお名前を挙げませんが、河野敬介氏、平野英美子氏、高橋昌義氏には特に大変お世話になりました。これから、拒絶が来ると思いますのでよろしく願います。

放射線グラフト重合法を続けてこられたのは、最も長い期間を過ごした荏原においてグラフト重合を支えた方がいたからです。特に、グラフト重合初期にお世話になった関口英明氏、材料製造でお世話になった増渕照夫氏（故人）に感謝いたします。荏原のグラフトは湯浅電池様向け電池用セパレータを須郷氏のお取り計らいで納入させて頂いたことに始まります。アクリル酸の気相グラフト重合法で親水化不織布を商品化した時の、主要メンバーです。第6章の一部を紹介しています。原研の派遣を終え、会社に戻った際、お金を稼ぐテーマをお土産に戻った外来研究員はめったにいなかったため、一目置かれました。その後の荏原のグラフトは定年退職まで続き、お世話になった方の人数も軽く数十人以上になりますが、記憶が不十分のため、必ず名前の漏れる方もおられるので、ここでは先のお二人に代表させて頂きたいと思っています。経営者の資質やその時々経営状況にもよりますが、今でも荏原の実行力は相当のモノだと思います。

グラフト重合を始める前、荏原インフィルコ（現水ing）でイオン交換の仕事に従事していました。この時、指導して頂いた上司が長南勘六氏です。特許の厳しさも教わりました、今もグラフト重合を利用してイオン交換をやっていますから、ずっとイオン交換をやっているようなものです。基礎を指導して頂いた長南さんにも感謝したいと思います。

グラフトの多用途展開のため、液相用フィルタと一緒に開発した日本インテグリスの甘利さんにも感謝申し上げます。私と同世代であり、私が原研にいた頃、ミリポアの主任として須郷氏を訪ねて来られお会いしたのが最初でした。液相用フィルター“Protego”を市場に出すため、一緒に努力しました。甘利さんも会社を退職されましたが、今も時々お会いできる友達です。

家族には、大変迷惑をかけました。片道2時間ずつの通勤時間を疲れがたまらないようにどう配分するかを考えると、朝遅く夜も遅くとなってしまいました

た。生活のリズムが崩れジムに定期的に行けなくなったことで、体力が低下しました。運動不足に加え、遅い食事と就寝時間など健康に良くないだろうなと感じます。妻は事業家で忙しすぎるため、ストレスから突発性難聴になって、右耳が聞こえなくなりました。これからは、左側が難聴になるのを防ぐためにも、協力しようと思います。

ドクター在籍の期間に孫のよっちゃんとけんちゃんが生まれました。しょっちゅう、実家に泊まりに来るので、帰宅して顔を見るのが楽しみとなりました。想像以上の可愛さです。彼らとの戦いごっこで、私の扮するバルタン星人が「ガオー！！」とおそいかかると、3歳と1歳の子が紙の剣やレーザービームで必死に反撃するも楽しいです。いつか、論文を見て「ジージーも勉強していたんだね」と認識するかもしれません。

2015年3月