

タンニン酸樹脂で放射性物質を除去



鈴木 達也

Suzuki Tatsuya



立花 優

Tachibana Yu

(長岡技術科学大学大学院工学研究科原子力システム安全工学専攻)

1 はじめに

東日本大震災で発生した津波により東京電力(株)福島第一原子力発電所(以下、福島原発)の1号機から4号機までが全電源喪失となり、かつてない大規模な原子力災害をもたらしました。原子力に係る研究に携わるものとして大変残念でなりません。この福島原発事故では、大気中に放射性セシウムを放出し、今なお御自宅に戻れない方々がいらっしやり、農地への汚染といった甚大な被害を及ぼしております。福島の除染の状況につきましては、環境省の除染情報サイト¹⁾に情報が記載されており、福島県内の多くの自治体のホームページにも線量等に関する情報が記載されておりますので、参考にされるとよいと思います。また、福島原発内の事故では、炉心溶融に伴い多種多様な核種が冷却水中に溶け出した汚染水が発生しました。この汚染水の問題も深刻であり、凝集沈殿装置からゼオライト吸着等を経て、「多核種分離除去設備」通称ALPS(Advance Liquid Processing System)と呼ばれる装置が現在活躍しています。福島原発サイト内の情報は東京電力の廃炉プロジェクトのホームページ内²⁾に詳細に記述されていますが、まだ、完全に汚染水問題が解決したとは言いがたい状況です。また、今後、廃炉プロセスを進めるに当たり、デブリ取り出し時に種々の核種が溶け出し新たな汚染水が発生する可能性も否定できません。したがって、筆者らは予断を持た

ず様々な核種が汚染水に存在する可能性を考えて核種を吸着し、回収除去することを考えておくことが重要ではないかと思えます。一般に、核種分離用吸着剤を開発する場合、分離対象元素のイオンのみを選択的に吸着する材料を開発しますが、汚染水対策としては、できるだけ多くのイオンを吸着する吸着剤の開発が望ましく、今までの吸着剤の考え方とは全く異なっています。また、汚染水中の放射性物質を吸着させた吸着剤は廃棄することを前提に開発するのが望ましいと考えられます。さて、タンニンは様々な元素を吸着することが知られているので、そのためタンニンを吸着剤として応用する研究は多くあります³⁻⁸⁾。タンニンは植物由来の自然物であるので炭素、酸素、水素のみで構成されていることは処理処分の観点からも望ましいものです。また自然物であるので様々なものがありますが、筆者らは最も商業的に使われており、安価で入手しやすい五倍子タンニン(タンニン酸)をベースにした吸着剤を開発することとしました。タンニン酸の化学構造を図1に示します。タンニン酸は図1に示したようなものが実際には高分子状に連なっています。タンニン酸は、このままの形状でも医療や食品分野で工業利用されておりますが、細かな粉末であり、水溶性であるため、そのまま元素吸着に使うのは適していません。化学的な安定性を高めることと、吸着剤として使いやすい形状にすることが重要です。筆者らは粒径制御のために多孔質シリカビーズを用い、その

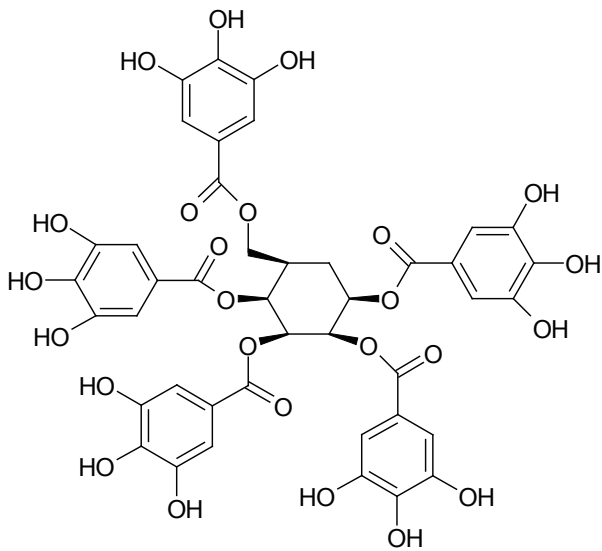


図1 五倍子タンニン (タンニン酸) の構造

中でタンニン酸を縮合重合することによって科学的安定性を高め、吸着剤として使い勝手のよいものとなりました。ここでは、タンニン酸を用いた吸着剤の合成法と合成した吸着剤への種々元素の吸着特性の結果を紹介いたします。

2 タンニン酸の樹脂の合成とイオンの吸着特性

タンニン酸は塩化ナトリウム水溶液中で分解することが分かっており、単純にタンニン酸そのものを高分子化するだけでは、海水中で分解し溶出してしまうことを筆者らの研究でも確認しています。そこでまず、タンニン酸を塩化ナトリウム水溶液に溶かし、温度を 50℃ にして、一度、低分子化し、その後、縮合重合する方法を考え出しました。タンニン酸は完全に分解すると図2に示すような没食子酸 (Gallic acid) になります。この低分子化した没食子酸の樹脂化では、筆者らが今までにベンゾクラウンエーテルとビスフェノールの樹脂化を行ってきた方法を応用しました⁹⁻¹²⁾。この方法はフェノール系樹脂そのものでは造粒が困難であることを克服するため、多孔性のシリカビーズの中で樹脂を合成する手法であり、タンニン酸樹脂の合成も多孔性シリカビーズを用いています。次に、タンニン酸樹脂の具体的な合成法について記述します。前述のように一旦、低分子化したタンニン酸とパラホルムアルデヒドをトリクロロ酢酸中に加えて 90℃ まで加熱することで縮

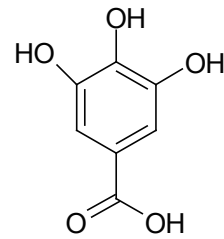


図2 没食子酸 (Gallic acid)

合重合を行っています。実際の合成では、多孔性シリカビーズをナスフラスコに入れて、ロータリーエバポレータで回しながら加熱し、そこに前述の物質を加えて、多孔性シリカビーズに十分にしみ込ませて 13 時間加熱することにより、シリカを担体としてタンニン樹脂が担持された多孔性シリカ担持型タンニン酸樹脂を得ています¹³⁾。合成したタンニン酸樹脂を用いて種々元素イオンの吸着試験をバッチ試験で行いました。溶液は、新潟県で採取した海水、海水に水酸化ナトリウム若しくは塩酸を添加して pH を変化させたもの、海水に超純水を加えて希釈したものなどを用いました。なお、海水は pH=8 程度であり、使用する前に 2μm のフィルターを通してあります。バッチ試験は、室温 (実験室は常に 25℃ で空調されています) で 24 時間振盪しました。タンニン酸樹脂への吸着特性の例として、希土類元素の結果を図3に示します¹⁴⁾。この試験での海水の pH は 7.7 であり、平衡後は 7.3 でした。吸着特性は分配係数 K_d で評価しております。 K_d は以下の式を用いて求めています。

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{V}{V_r}$$

C_0, C, V, V_r は、それぞれ溶液中の初期濃度、平衡状態時の濃度、溶液体積、樹脂体積を示しています。図3を見ますと希土類元素は海水中で強くタンニン酸樹脂に吸着することが分かります。また、吸着特性はイオン半径に依存するのではなく、希土類元素に特有の 4 元素ごとにまとまりでこぼこしたように振舞うテトラド効果が見られます。テトラド効果は希土類の電子配位によって生じるもので、このことはタンニンとの吸着がイオン交換によるものではなく、配位結合性を持つことを示しています。希土類元素が吸着することから、3 価のアクチノイドの吸

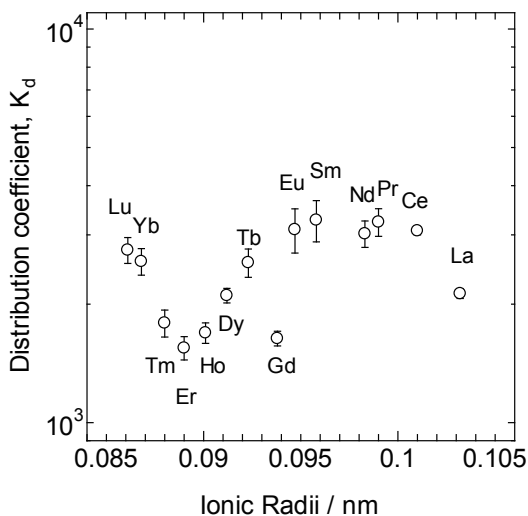


図3 希土類元素イオンのタンニン酸樹脂への吸着特性

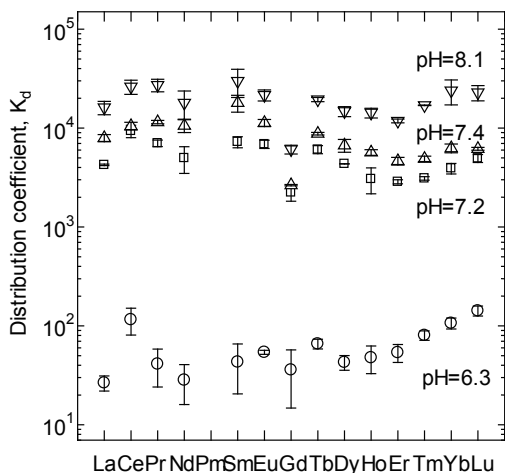


図4 希土類元素イオンのタンニン酸樹脂への吸着特性のpH依存性

着が期待できます。実際に、 ^{241}Am を用いた海水中での吸着特性も評価しています。この試験では、 ^{152}Eu も加えて比較しております。その結果、AmはEuよりも2倍程度大きな K_d 値 (Euの K_d : $(4.91 \pm 0.05) \times 10^3$, Amの K_d : $(9.09 \pm 0.27) \times 10^3$) であることが確認されました。この時の海水の初期pHは8.08であり、pHの影響もあるので単純に図3とは比較できませんが、いずれにしろ、3価のアクチノイドも強く吸着することが確認できています。次に、希土類元素イオンの吸着特性のpH依存性について図4に示します。図に示しているpHはタンニン酸樹脂を加えて平衡状態になったときのものを示しています。希土類元素イオンの吸着はpHに大きく依存することが分かります。分配係数はpH=6~7の

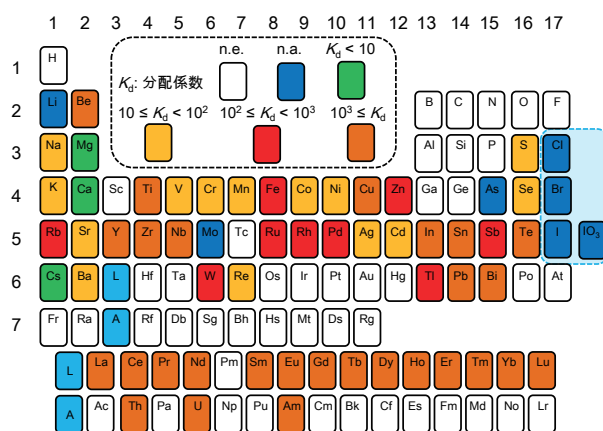


図5 海水中の各種元素イオンのタンニン酸樹脂への吸着特性

ところでは大きく変化しますが、pH=7以上のところでの変化は大きくありません。タンニン酸樹脂への吸着は、タンニン酸ガロイル基のOHのH⁺が解離することが重要であり、その酸解離定数pKaが5.12¹⁵⁾ですので、このpH依存性が説明できます。イオンのタンニン酸への吸着にはOH基の解離によるイオン交換によるタンニン酸への吸着が予想されますが、ウラニルイオンでは、錯形成を予想する論文もあります¹⁶⁾。イオンのタンニン酸の吸着はイオン交換あるいは錯形成であるにしろ、ガロイル基のOHの解離がイオンの吸着にとって重要であると考えられます。

さて、ここまでは希土類元素を中心に議論を行って参りましたが、汚染水の処理を考えた場合に、汚染水中に含まれる若しくは含まれる可能性がある核種のイオンについての吸着特性を評価する必要があります。その結果をまとめたものが、図5です。図中の色を付けていない白い元素は、吸着試験をしていないもので、青いn.a.としている元素は吸着が観測されなかったものです。タンニン酸樹脂は、この図に示しますように海水中の多種多様な元素のイオンを吸着することが分かります。分配係数が100を超えるものは強い吸着を示すと考えて良く、アクチノイド元素、希土類をはじめとする多くの核分裂生成物の元素群をカバーし、また鉄などの腐食生成物由来の元素のイオンも吸着することを示しています。ただ、セシウム、ストロンチウム、バリウムに対してはあまり吸着せず、またタンニン酸樹脂が基本的に弱酸性の陽イオン交換樹脂であると考えられ

ることから、陰イオン（ヨウ化物イオン (I^-)、ヨウ素酸イオン (IO_3^-) 等) は吸着が見られません。

タンニン酸樹脂の核種吸着特性について、まとめますと汚染水中に含まれる若しくは含まれる可能性のある多くの核種を捕集することができますが、ヨウ化物イオンなどの陰イオンは吸着せず、一部の核種イオン（セシウム、ストロンチウム等）の吸着除去は難しいと言えます。ただ、セシウム、ストロンチウム等については既に別途吸着する方法がありますので、それほど問題にはならないでしょう。また、タンニン酸樹脂は酸性下での利用は適していないので pH の確認若しくは調整が必要です。

3 タンニン酸複合吸着剤の合成とイオンの吸着特性

2で示しましたタンニン酸樹脂の機能を強化し、更に多くの核種吸着を可能とする吸着剤として、イオン交換樹脂をベースとしてタンニン酸樹脂を合成することにより、複数の官能基を持つ複合吸着剤の開発を行いました。

複合吸着剤として、多孔性シリカ担体に担持したイミダゾール型陰イオン交換樹脂をベースとして、そこにタンニン酸樹脂を合成しました。陰イオン交換樹脂をベースとして考えたのは、陰イオンの吸着を期待したもので、用いたイミダゾール型陰イオン交換樹脂はスチレンジビニルベンゼンを骨格として、3級と4級のペンズイミダゾールの官能基を持っており、4級化率は60%程度のものです。この樹脂は多孔性シリカビーズに担持されています。複合吸着剤の合成は、タンニン酸を硫酸で溶かした後、イミダゾール樹脂、パラホルムアルデヒド、トリクロロ酢酸を加えて85℃まで加熱することによって、合成しました。合成した複合吸着剤の収率は、重量から計算すると72.9%でした。

複合吸着剤を合成した目的は、タンニン酸樹脂では吸着しない陰イオンをも吸着させることが目的です。特に、対象として考えているものはヨウ素で、ヨウ素は-1価のヨウ化物イオン I^- や5価のヨウ素酸イオン IO_3^- 等の化学形を取るなど複雑な振舞いをし、海洋表層ではヨウ素酸イオンの割合が増えることが知られています。いずれにしろ、これら2種類のイオンの吸着特性を把握することが重要です。そこで、筆者らは、合成した複合吸着剤 (ITA

と略す)、ITAのベースとしたイミダゾール型陰イオン交換樹脂 (IA) 及びタンニン酸樹脂 (TA) に加え、三菱化学製の強塩基性陰イオン交換樹脂 (4級アンモニウム型陰イオン交換樹脂) のPA316、同じく三菱化学製の弱塩基性陰イオン交換樹脂 (3級アミン型陰イオン交換樹脂) WA20も含めたバッチ試験により、海水中にそれぞれ溶解させた I^- 及び IO_3^- の吸着特性を評価しました。

その結果を図6に示します。 I^- はすべての陰イオン交換樹脂に吸着することが確認できます。タンニン酸樹脂については、2で示したとおり吸着しません。ITAにも I^- は強く吸着することが確認できます。 IO_3^- は海水中ではすべての陰イオン交換樹脂に吸着しないことが分かります。タンニン酸樹脂にも吸着しないのは2に示したとおりです。しかしながら、ITAには強く吸着することが確認できます。イミダゾール型陰イオン交換樹脂にもタンニン酸樹脂にも吸着しないにも係らず、ITAに吸着するという事は、ITAの吸着特性は単純に陰イオン交換樹脂とタンニン酸樹脂の吸着特性を足し合わせたものではなく、何らかの複合的な効果を持つものであると考えられます。

次に、 I^- 及び IO_3^- の pH 依存性及び海水濃度依存

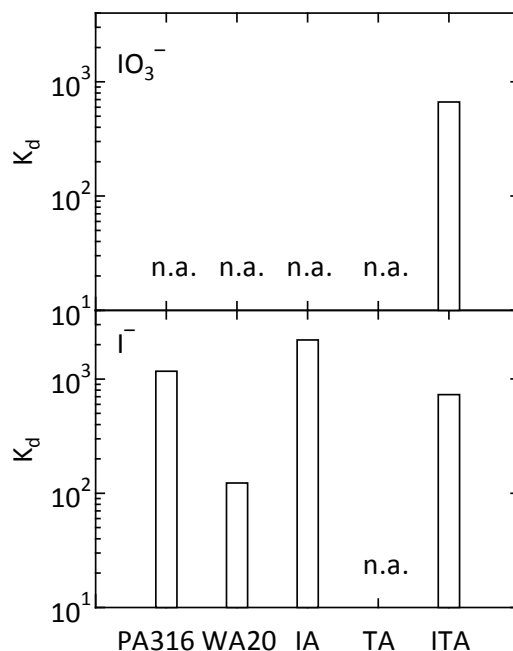


図6 I^- 及び IO_3^- の各種樹脂への吸着特性

平衡状態後の pH: I^- の吸着試験 pH=6.9 (PA316), 9.7 (WA20), 6.9 (IA), 6.5 (TA), 4.3 (ITA), IO_3^- の吸着試験 pH=6.7 (PA316), 9.5 (WA20), 5.7 (IA), 6.5 (TA), 4.3 (ITA)

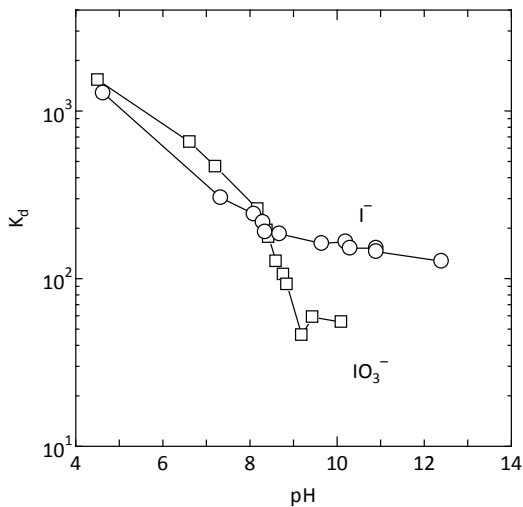


図7 I⁻及びIO₃⁻の複合吸着剤への吸着特性のpH依存性

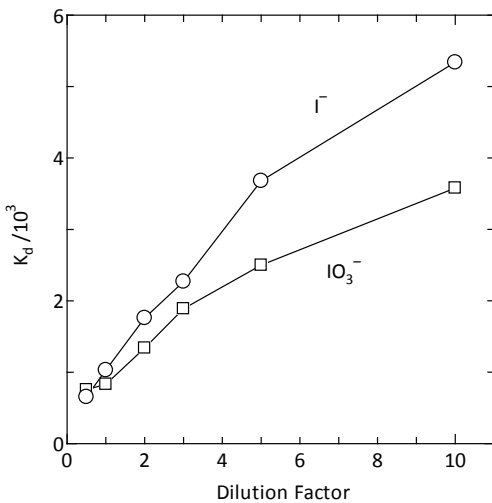


図8 I⁻及びIO₃⁻海水濃度依存性

性を調査しました。結果を図7及び図8にそれぞれ示します。pH依存性では両イオンともpHの増加と共にK_d値が小さくなる事が確認できます。海水濃度依存性の横軸は海水の希釈率(1より小さいものは濃縮率)を示しています。海水濃度が下がるほど吸着量が増加することを確認できます。これは濃度が圧倒的に高く、他の陰イオンの吸着を妨げる塩化物イオンの濃度が下がることに由来すると考えられています。

最後に、まとめとして図9に海水中の種々イオンの吸着特性を周期表にまとめたものを示します。ITAでも、タンニン酸樹脂同様、希土類元素、アクチノイド、白金族元素をはじめとして多くの元素のイオンを吸着し、タンニン酸樹脂で吸着しなかった、

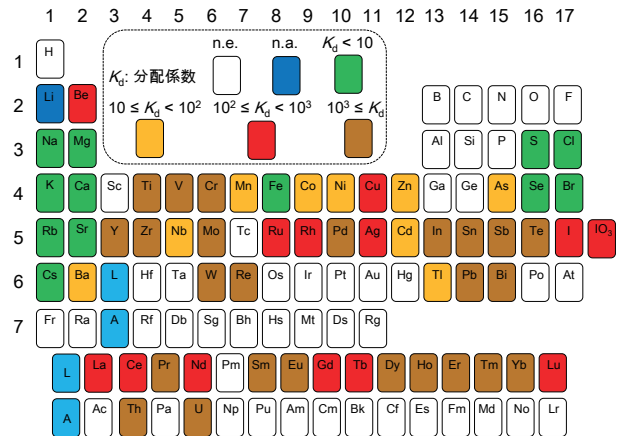


図9 海水中の各種元素イオンのイミダゾール型陰イオン交換樹脂とタンニン酸樹脂の複合吸着剤への吸着特性

前述したI⁻及びIO₃⁻、モリブデンやレニウム(化学的類似性からテクネチウムも同じように振舞うと期待される)等のオキソ酸塩として陰イオンになるものも吸着します。しかしながら、鉄イオン等、タンニン酸樹脂の方が吸着しやすいものも存在します。タンニン酸の樹脂とITAを選択する場合は、吸着させる元素の種類に加え、合成の手間やコスト等も考慮して決めるのが適当だと思っています。

4 まとめと今後の展望

多孔性シリカビーズに担持させた化学的に安定なタンニン酸樹脂の合成に成功し、アクチノイドだけでなく、多くの遷移金属を含むイオンを吸着することに成功しております。また、イミダゾール型陰イオン交換樹脂とタンニン酸樹脂の複合吸着剤を合成し、ヨウ化物イオンやヨウ素酸イオンを含む陰イオンをも吸着する吸着剤の合成にも成功しております。この複合吸着剤はヨウ素酸イオンの吸着に見られるように、陰イオン交換樹脂とタンニン酸樹脂の吸着性能を足し合わせただけの性能ではなく、足し合わせた以上の効果(共同効果)が見られます。しかしながら、その効果の由来は明らかではないので、今後、解明していく必要があるでしょう。タンニン酸樹脂及び複合吸着剤、そのものは焼却処分が可能なもので作られており、減容化も容易ですが、担体を用いているので、今後は処分法も含めて検討あるいは処分法も考慮した担体の利用などの開発も必要かと考えております。また、吸着剤としても、現在、

更なる複合体の合成研究も行っているところです。
最後に、筆者らの研究が少しでも汚染水問題に役立つことができればと思っております。

参考文献

- 1) 環境省 除染情報サイト
<http://josen.env.go.jp/>
- 2) 東京電力ホームページ 廃炉プロジェクト
<http://www.tepco.co.jp/decommission/index-j.html>
- 3) T. Sakaguchi, *et al.*, *Separation Sci. & Technol.*, **22**, 1609-1623 (1987)
- 4) A. Nakajima, *et al.*, *J. Chemical Technol. & Biotechnol.*, **47**, 31-38 (1990)
- 5) K. Inoue, *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **267**, 435-442 (2006)
- 6) X. Liao, *et al.*, *J. Chemical Technol. & Biotechnol.*, **79**, 335-342 (2004)
- 7) Y.-H. Kim, *et al.*, *Water Research.*, **39**, 1324-1330 (2005)
- 8) M. Gurung, *et al.*, *Chemical Eng. J.*, **231**, 113-120 (2013)
- 9) K. Hayasaka, *et al.*, *Prog. Nucl. Energy.*, **50**, 510-514 (2008)
- 10) X. Ding, *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **273**, 79-84 (2007)
- 11) K. Otake, *et al.*, *J. Nucl. Sci. & Technol.*, **43**, 419-422 (2006)
- 12) X. Ding, *et al.*, *J. Nucl. Sci. & Technol.*, **43**, 411-414 (2006)
- 13) Y. Yamazaki, *et al.*, *Prog. Nucl. Energy.*, **82**, 74-79 (2015)
- 14) Y. Tachibana, *et al.*, *J. Ion Exchange.*, **25**, 199-206 (2014)
- 15) J.H. An and S.Dultz, *Appl. Clay Sci.*, **36**, 256-264 (2007)
- 16) X. Sun, *et al.*, *J. Hazardous Materials.*, **179**, 295-302 (2010)
- 17) Y. Tachibana, *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **307**, 1911-1918 (2016)