

◎環境&エネルギー・シリーズ No.1 —

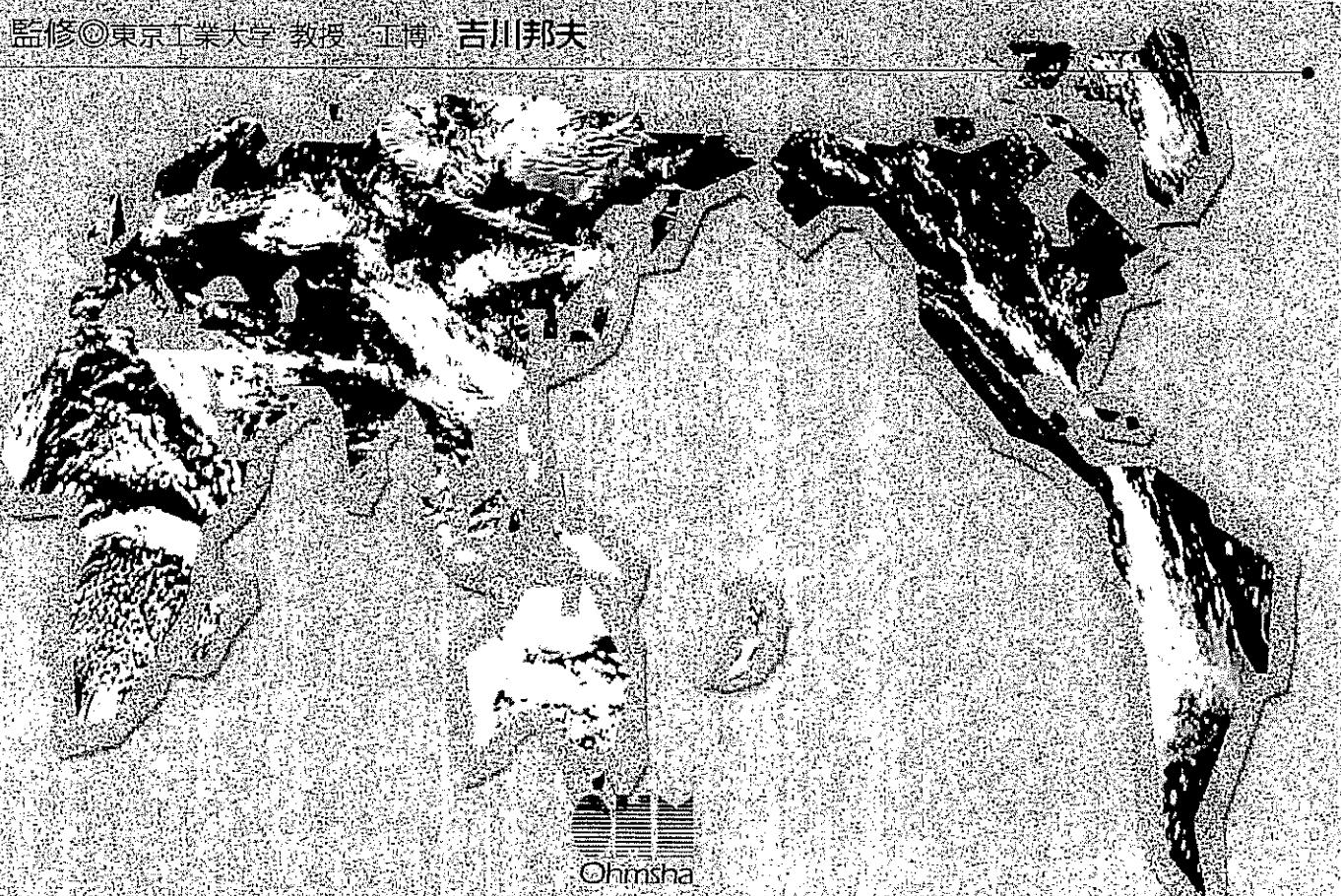
<http://www.ohmsha.co.jp>

# ゼロエミッション 標準技術

*Zero Emission*

廃棄物を可能な限りゼロに近づけるための方策とは！

監修◎東京工業大学 教授 工博 吉川邦夫



Ohmsha

# 排水中の 重金属吸着分離材料の開発

ここでは、放射線グラフト重合技術を応用した有害重金属の吸着除去材料の開発・研究状況を紹介する。

放射線グラフト重合法は、  
工業化が進んでいるため、  
医薬品や食品、精密電子工業への応用が期待されている。

須郷 高信

日本の重金属にかかわる公害問題は、足尾銅山からはじまり、水俣や阿賀野川のほか、各地域で深刻な問題となっている。近年では、1967年の公害対策基本法、1971年の水質汚濁防止法、1993年の環境基本法など、有害重金属に関する法律が制定されている。

1993年には水質基準が大幅に改定され、鉛、カドミウム、砒素が(0.01mg/l以下)、六価クロム(0.05mg/l以下)、総水銀(0.0005mg/l以下)、シアン(検出されないこと)などの基準値が定められている。また、要監視項目として、ホウ素、フッ素、ニッケル、モリブデン、アンチモンなどの指針値も示されている。

これらの重金属は、極微量でも環境汚染の原因になるため、排水や飲料水中から効率的に除去するための新しい技術の開発が望まれている。

放射線グラフト重合法は、既存の形状の素材に、その物理的特性を損なうことなくさまざまな性質を付与することができるため、高機能材料の創製技術として優れている。たとえば平膜や中空糸膜、繊維、織布、不織布などの既存の素材に、イオン交換基や錯体形成機能を導入することが比較的容易である。

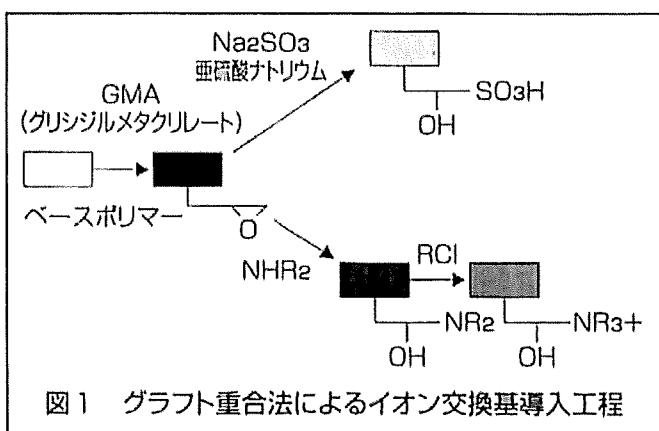
われわれは放射線グラフト重合技術の特徴を応用して、工業排水中の重金属や大気中の極微量の有害

成分の除去などを目的とした環境浄化用フィルタや、環境にやさしい材料の創製技術の検討を進めている。

ここでは、既存の膜素材に放射線グラフト重合技術を応用して、イオン交換基やキレート形成基を導入し、工業廃液や鉱山排水中に極微量溶存する有害重金属の吸着除去材料の開発研究の状況について紹介する。

## グラフト重合による、 イオン交換基の導入方法

図1に、放射線グラフト重合法を応用したイオン交換基の導入工程の模式図を示す。既存の高分子素材にあらかじめ放射線(電子線や $\gamma$ 線など)を照射し



てラジカルを生成させ、脱酸素したグリシジルメタクリレート(GMA)モノマーと接触させるとグラフト重合側鎖が生成する。強酸型陽イオン交換基は、グラフト重合側鎖のグリシジル基に亜硫酸ナトリウムを反応させて、スルホン酸基を導入することができる。

この方法により、従来法である濃硫酸やクロルスルホン酸などの腐食性の強い薬液を用いることなく、水溶液系の温和な条件で容易にスルホン化できる利点がある。陰イオン交換基は、グリシジル基へのジメチルアミンの反応で弱塩基型陰イオン交換基が導入され、さらにベンジルクロライドで強塩基型陰イオン交換基を導入することができる。官能基濃度は合成条件で制御し、1~5 mmol/gの樹脂を容易に得ることができる。

図1のほかに、強酸性基を含有するモノマー(ステレンスルホン酸ソーダ:SSS, t-ブチルアクリルアミドスルホン酸:TBAS)や強塩基性基を持つモノマー(ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド:VBTAC)を直接グラフト重合することで合成工程の簡略化が可能になった。

従来のイオン交換樹脂は、ステレンとジビニルベンゼンの架橋型共重合体を骨格とするため、イオン交換膜やイオン交換繊維への加工は困難であった。放射線グラフト重合法はあらかじめ成形した膜や粒

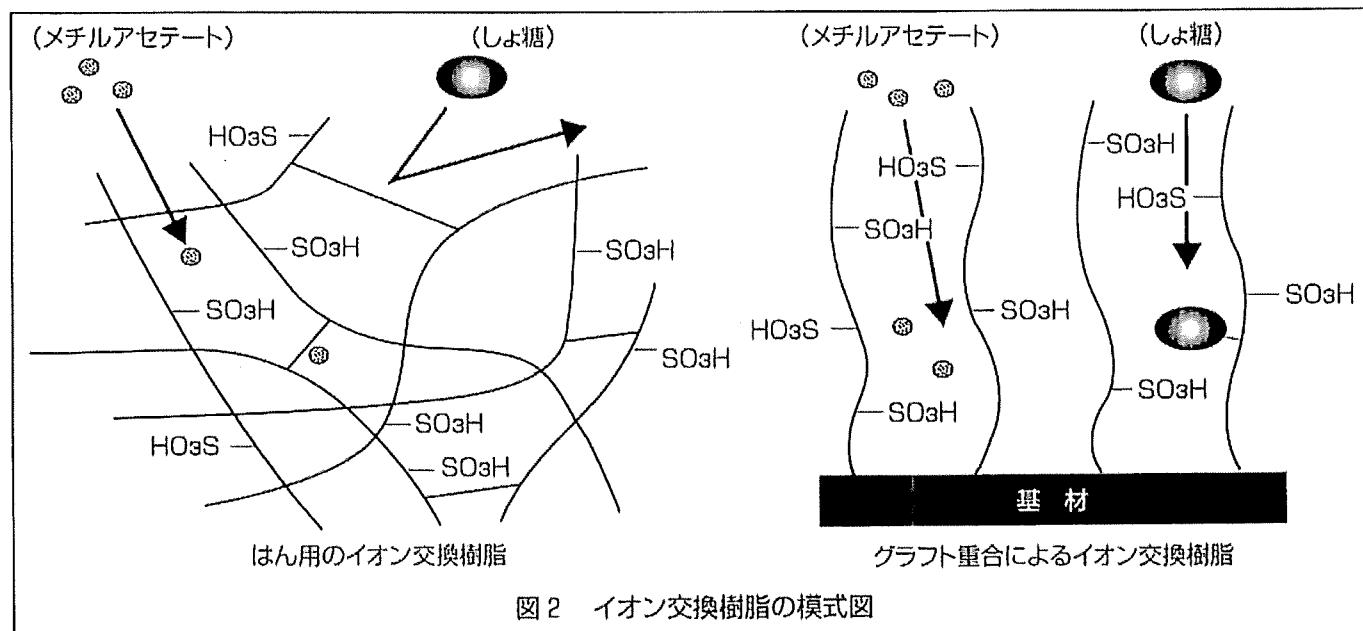
子、繊維、滤布、中空糸などにイオン交換基やキレート形成基を直接導入することができるため、従来法と比較してモジュール化が容易であり、応用範囲が広いという利点がある。

## グラフト重合で合成したイオン交換樹脂の応用

スルホン酸型イオン交換樹脂は、メチルアセテートやショ糖の加水分解の酸触媒として工業的に利用されている。グラフト重合で得られたイオン交換樹脂による加水分解速度を従来型のイオン交換樹脂と比較すると、メチルアセテートの加水分解速度はほとんど同程度であるが、ショ糖からぶどう糖と果糖を生成する速度は、グラフト型のイオン交換樹脂が10倍以上大きいとの結果が得られた。

これは、図2の模式図で示すように、従来の架橋型ステレン樹脂と比較して、グラフト重合側鎖に導入されたイオン交換基の分子運動性が大きいため、ショ糖のような大きな分子の反応に対して、構造的特徴が発揮された事例である。

放射線グラフト重合技術を利用して、既存の不織布状のフィルタ素材に塩基性ガスの吸着機能を導入し、代表的な悪臭成分であるアンモニアに対



する吸着性能を測定した。グラフト重合不織布は、従来のケミカルフィルタ用の活性炭と比較して吸着速度が著しく大きい。また、破過点までの吸着総容量は3mmol/gであり、活性炭の0.02、添着活性炭の0.12と比較しても、著しく高い結果が得られた。

活性炭などの無機系吸着材は、悪臭成分を物理的に表面吸着するため、吸着平衡に近づくと温度や湿度などの環境変化に影響され、吸着した悪臭を大気中へ再放出する現象が大きな問題となっている。グラフト重合法で合成したイオン交換樹脂は、悪臭成分を化学変化させ無害無臭にするため、再放出現象がなく、超LSI製造施設のケミカルフィルタとして、超クリーン分野の大半で採用されるようになった。

## 多孔性中空糸膜の高機能化

マイクロろ過(MF)膜は0.1~1μm程度の微細孔を持ち、コロイドや細菌などの微粒子をろ過分離するため、中空糸モジュールとして浄水器や産業分野

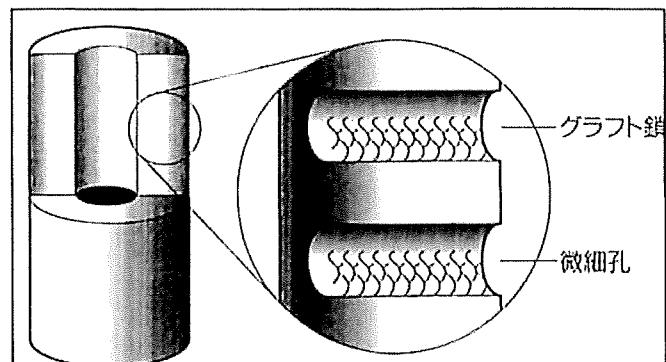


図3 中空糸膜の断面模式図

で広く利用されている。MF膜は物理的な濾過分離機能に優れているが、溶存イオンの除去機能を持たないため、イオン交換樹脂塔との組み合わせで利用されることが多い。MF膜にイオン捕集機能を付与し、イオン交換樹脂塔が不要になれば、半導体や製薬、精密加工、原子力工業などの水処理プラントでの経済効果が大きくなる。

中空糸状MF膜は、図3に示す模式図のように壁面の空孔で微粒子を物理的にろ過分離する。溶存イオンは、微細孔表面に導入されたグラフト重合側鎖の官能基で化学的に吸着分離される。中空糸膜の機能

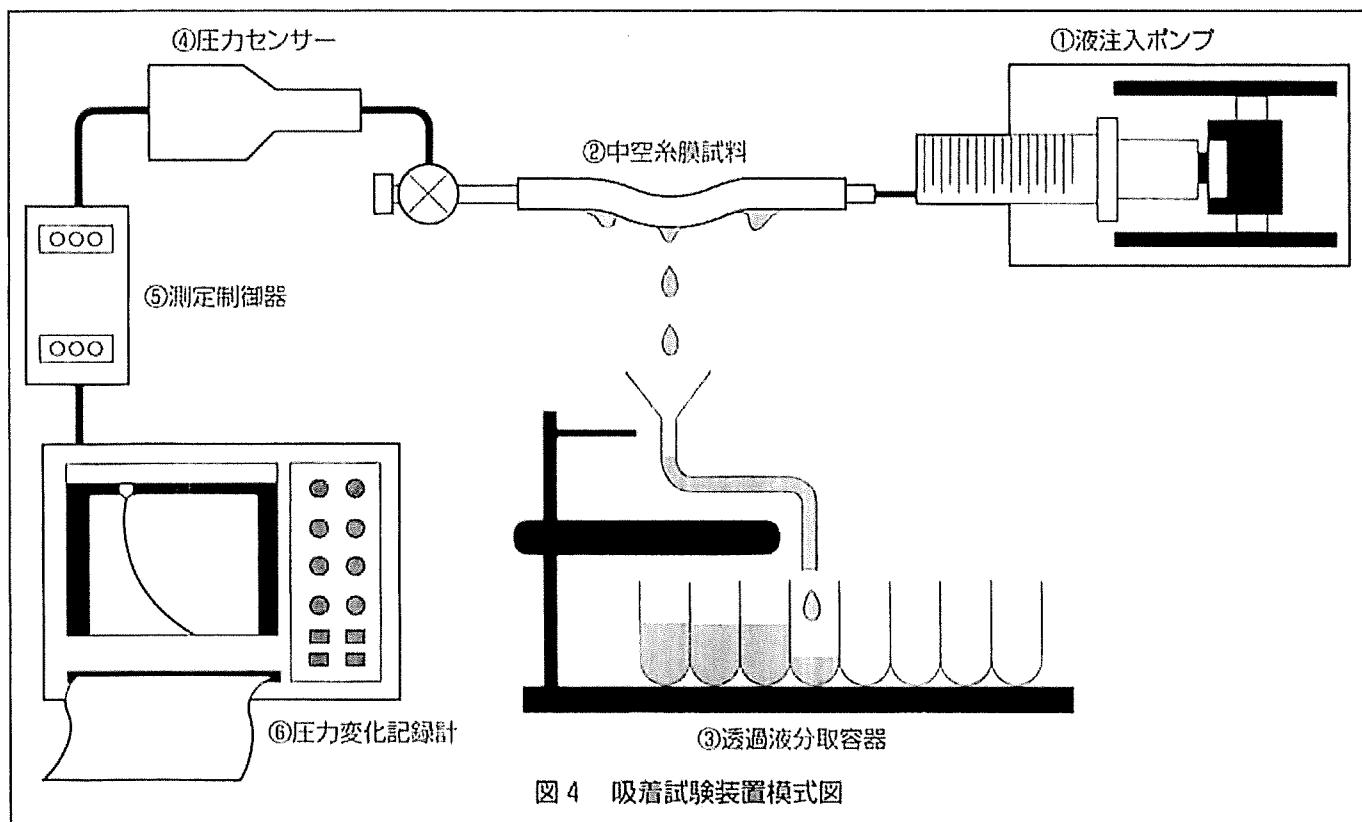
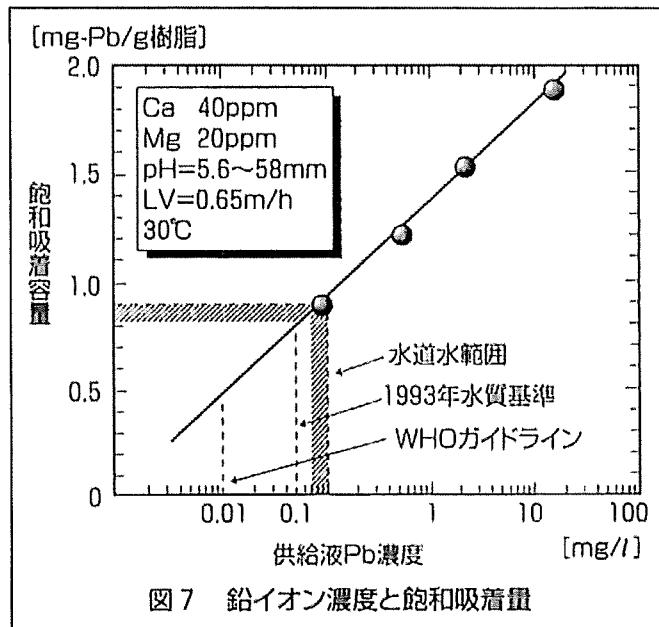
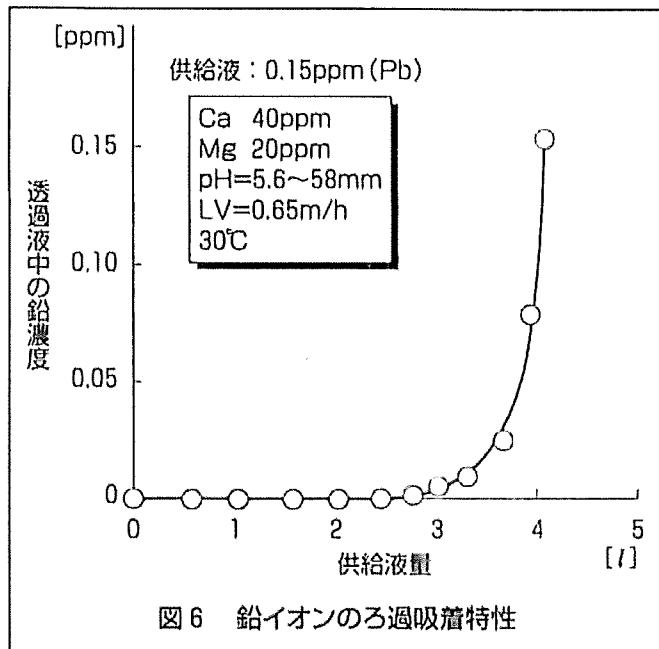
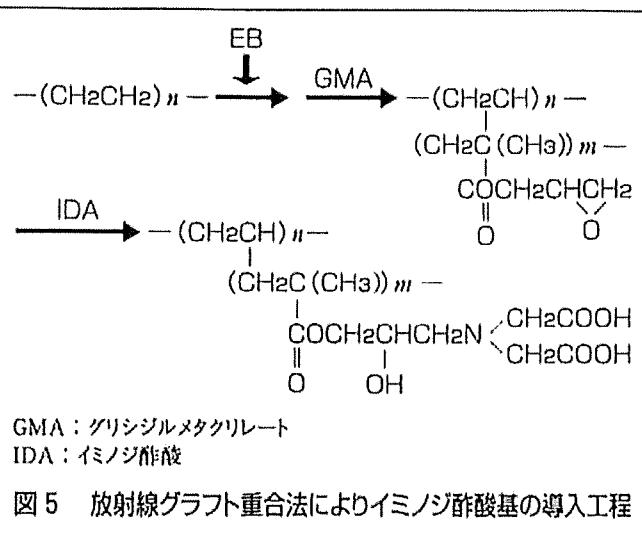


図4 吸着試験装置模式図



化では、粒子とイオンの複合分離機能材料としての合成技術と応用技術に関する開発研究を進めた。

図4に吸着試験装置の模式図を示す。グラフト重合した中空糸膜(内径0.62、外径1.24、長さ60mm)を②の中空糸膜試料に固定し、中空糸膜の内側から外側への全ろ過方式により試験液を①の液注入ポンプで注入しながら、③の透過液分取容器でろ過液の濃度変化を測定した。ポリエチレン製中空糸膜へのイミノジ酢酸基の導入工程を図5に示す。既存のポリエチレン製の中空糸状フィルタに電子線前照射法を利用してグリシジルメタクリレート(GMA)をグラフト重合した後、グラフト重合側鎖のグリシジル基にイミノジ酢酸(IDA)を反応させて、親水基(-OH)とイミノジ酢酸基を導入した。

## 鉛吸着除去膜の開発

イミノジ酢酸基を導入した中空糸膜での鉛(Pb)イオンの吸着試験結果を図6に示す。膜長が約60mmの多孔性中空糸膜1本に0.15ppmの鉛イオン溶液をろ過し、透過液中のイオン濃度を測定した結果、鉛イオンは処理液量が2.5lまで検出されず、効率的に吸着されることが認められた。供給液に通常の水道水のミネラル分(Ca, Mg)を含有しても鉛イオンの吸着破過点が明確に認められ、アルカリ土類金属の影響を受けないことが確認された。

図7は供給液中の鉛イオン濃度と飽和吸着容量の関係を示す。イミノジ酢酸基を導入した多孔性中空糸膜の鉛イオンの吸着容量は、供給液中の鉛イオン濃度に比例した。日本では、年間および1日の気温差が大きいため、配管の破裂防止を目的に鉛管や鉛パッキンが広く使用されている。そのため、都市上水(飲料水)中の鉛イオン濃度が0.1ppm(100ppb)を超えるケースがある。日本では1993年12月に水質基準が100ppbから50ppbに強化されたが、近い将来にはWHOの飲料水水質ガイドライン(10ppb)への準拠

表1 中空糸膜による有害金属の除去特性

元素名	供給液濃度 [ppm]	流出液濃度 [ppm]	除去率 [%]
Pb(鉛)	15.9	ND(<0.011)	100
Zn(亜鉛)	4.7	ND(<0.1)	100
Ni(ニッケル)	10.0	ND(<0.1)	100
Fe(鉄)	7.4	0.2	97
Cu(銅)	8.0	ND(0.1)	100
Al(アルミニウム)	6.3	ND(0.1)	100

が検討されている。このため、高性能の鉛除去材料の開発が急務となっている。水道水中にはミネラル成分(Ca, Mg)が多量に含有するため、既存のイオン交換樹脂では極微量の鉛を選択的に吸着除去することは不可能であった。放射線グラフト重合法の応用により、既存の多孔性中空糸膜にイミノジ酢酸基を導入する技術が確立され、WHOの飲料水水質ガイドライン(10ppb)の達成が可能となった。一般家庭用水道水の場合、放射線グラフト中空糸膜を直徑80mm、長さ170mmのモジュールに充填することで、数年間の鉛除去が可能であると試算されている。

イミノジ酢酸基を導入した中空糸膜に重金属混合液を透過した結果、流出液中のイオン濃度は表1に示すとおり、ほとんど検出限界以下であった。この膜は鉛以外の有害重金属に有効であり、飲料水だけでなく、各種の工業廃液や鉱山排水処理など、環境浄化用フィルタとしての応用が期待されている。

## 廃液中のアンチモンと ゲルマニウムの除去

アンチモン(Sb)は、家電製品や自動車用プラスチ

ック、壁紙やカーテンなどの難燃加工剤として広く用いられているが、有害成分として水質環境基準の要監視項目となっている。

特に、衣料品用のポリエステル製造工程では重合触媒として大量に消費され、ポリエステル繊維の染色廃液中に、三酸化アンチモン(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)として自然環境へ放出されている。また、酸化ゲルマニウム(GeO<sub>2</sub>)は透明性や成型加工性に優れたペットボトルの製造工程で、重合触媒として大量に利用されている。廃液中のアンチモンとゲルマニウムは腎毒性など環境汚染物質であるが、分離除去が困難なため、効率的な吸着分離材料の開発が待たれている。

放射線グラフト重合技術を応用したトリエタノールアミン膜の合成工程を図8に示す。既存の多孔膜にグリシジルメタクリレートをグラフト重合した後、イミノジエタノールを反応させて、トリエタノールアミン膜を得た。また、中空糸膜へのアンチモン溶液の透過吸着曲線を図9に示す。透過流束を2から20ml/分と10倍変化させても吸着性能が変わらないことから、効率的に吸着されていると確認された。吸着されたアンチモンは1Mの塩酸で溶出し、容易に分離回収することができた。

表2に、アンチモンとゲルマニウムの吸着性能の比較を示す。トリエタノールアミン基を導入した膜は、アンチモンとゲルマニウムをともに効率的に吸着することが確認された。溶液中に溶存するアンチモンやゲルマニウムは、図10に示すようにトリエタノールアミン基とアトラン構造を形成すると考えられている。

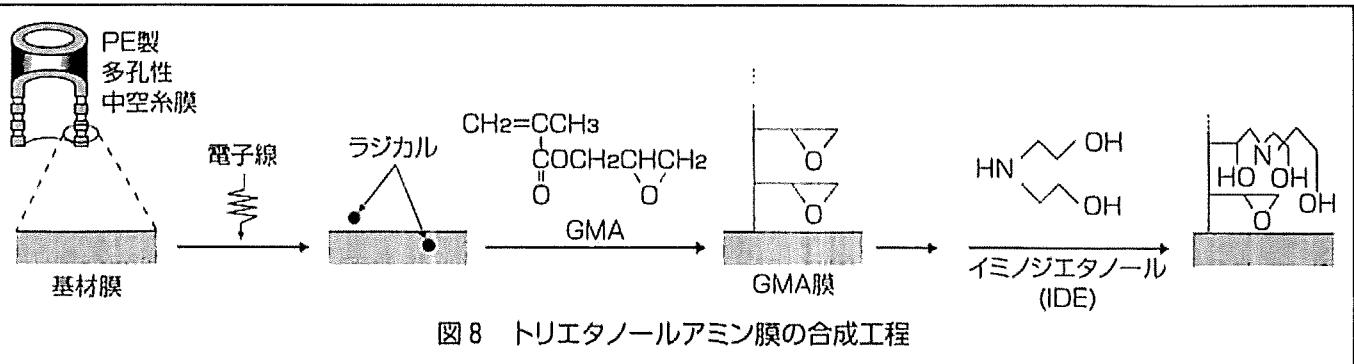


図8 トリエタノールアミン膜の合成工程

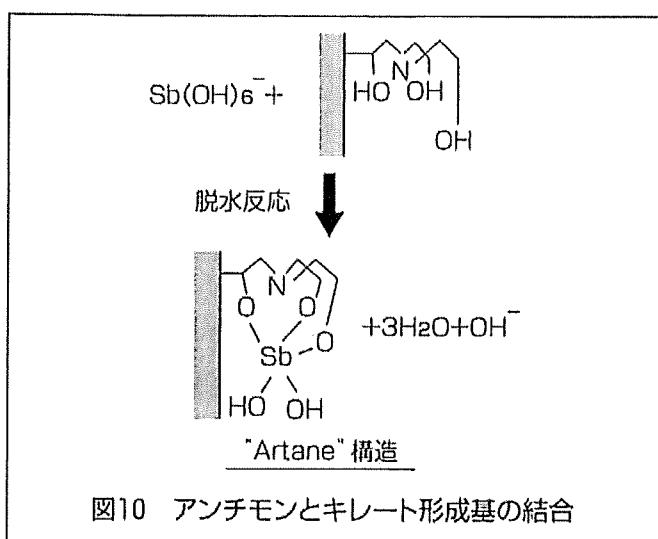
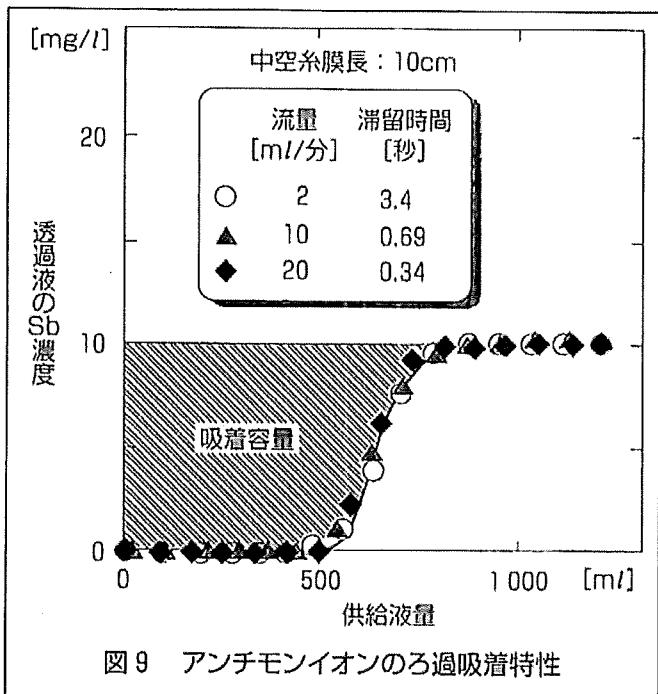


図10 アンチモンとキレート形成基の結合

藤恭一先生との協力研究として進めたもので、本稿をまとめるために、ご助言、ご協力いただいたことを深謝する。

表2 アンチモンおよびゲルマニウム吸着量の比較

項目	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ (三酸化アンチモン)	$\text{GeO}_2$ (酸化ゲルマニウム)
平衡吸着量 [mol/kg]	0.12	1.1
結合モル比 [-]	0.074	0.85
溶出率 [%]	100	100

放射線グラフト重合は、中空糸膜だけでなく不織布、織布、繊維、粒子、平膜など、各種の形状の素材にその特性を損なうことなく吸着機能を導入できることが特徴であり、工場廃水や鉱山排水、飲料水など目的に合わせたシステムの構築が可能である。



放射線グラフト重合法の応用では、工業廃水中のカドミウムや鉛、砒素などの有害重金属の分離や海水からのウランやチタン、バナジウム、コバルトなどの有用希少金属の回収、タンパク分離精製のほか、サルモネラ菌やブドウ状球菌に有効な抗菌性フィルタなどの開発研究を進めている。放射線グラフト重合法はすでに工業化が進められており、これらの技術の適応により、医薬品や食品、精密電子工業などへの応用が期待される。

最後に、本研究は千葉大学工学部物質工学科、斎

### 参考文献

- 須郷高信, 斎藤恭一:日本海水学会誌, 43, 3 (1989)
- 須郷高信, 斎藤恭一:膜, 13, 272(1988)
- 須郷高信, 斎藤恭一:機械学会誌, 860, 575(1990)
- 須郷高信, 岡本次郎:日化, 9, 1601(1988)
- 古崎新太郎, 岡本次郎, 須郷高信, 斎藤恭一:ケミカルエンジニアリング, 7, 17(1987)
- Y. C. Nho, T. Sugo, S. Tuneda and K. Makuuchi: J. Appl. Polym. Sci., 9, 1269(1993)
- T. Mizota, S. Tuneda, K. Saito and T. Sugo: Ind. Eng. Chem., 33, 108(1994)
- 須郷高信:包装技術, 28, 532(1990)
- 河津秀雄, 須郷高信:クリーンテクノロジー, 10, 45(1994)
- 須郷高信:吸着技術ハンドブック, 842, NTS出版
- 須郷高信:空気清浄, 34, 1 (1996)
- I. Ozawa, K. Saito, K. Sugita, K. Sato, M. Akiba and T. Sugo: J. Chromatogr. 888.43(2000)
- 須郷高信:エネルギー・資源, 23, 42(2002)
- 須郷高信:化学工業, 49, 53(1998)