

(26) グラフト重合不織布による水中の鉄・マンガンの吸着除去法の開発

Development of removal method for ferric and manganese ions with fibrous graft-adsorbent

○高橋 学*、田中和也** 玉田正男***、青井 透*

Manabu TAKAHASHI*, Kazuya TANAKA**, Masao TAMADA***, Toru AOI*

Abstract; Fibrous metal adsorbent having iminodiacetic acid was synthesized by radiation-induced grafting glycidyl methacrylate on nonwoven fabric and subsequent chemical treatment. The degree of grafting calculated by increasing weight after grafting reached 170 % for reaction time of 2h at 40°C. The adsorption characteristics of ferric and manganese ions were evaluated by using the resulting adsorbent with 2.1 mmol/g-adsorbent function group of iminodiacetic acid. Each distribution coefficient of ferric and manganese ion decreased with increase of another coexist ion. Both ferric and manganese ions were completely removed by the adsorbent column at the space velocity of 1000h⁻¹. Adsorption capacities of both ions were reduced to 80% after 5 times repetition of adsorption and desorption.

Keywords; graft polymerization, fibrous adsorbent, distribution coefficient, removal of ferric and manganese ions, space velocity

1. はじめに

鉄およびマンガンは地殻の主要構成成分として多量に存在し、天然水中にも広く分布している。しかし、鉄・マンガンが用水に含まれることにより、飲料水に金属的な臭いがでる、繊維製品への着色が生じる、融雪への使用で道路付近が赤褐色に着色する、配管に黒色スラッジが沈積するなどの問題を生じるため、用水中の鉄およびマンガンの除去処理が行われている^{1)~3)}。

除鉄・除マンガン処理として実施されている方法には、浄水場など使用流量の大きい場合に用いられる酸化（空気または次亜塩素酸 Na 等）と沈殿砂ろ過の組み合わせ法や、比較的小規模の場合に用いられるイオン交換樹脂法がある。沈殿砂ろ過法は、第一鉄 (Fe²⁺) を溶解度の低い第二鉄 (Fe³⁺) に酸化して除去するために、逆洗・沈殿と排泥の処理が必要であり、立地面積は大きくなる。また、処理された用水中の鉄やマンガンの濃度は数 10ppb が限界である。一方、イオン交換樹脂法は、還元状態の第一鉄 (Fe²⁺) を直接捕集するため、ライン中に簡便に挿入できるなどの利点がある反面、除去処理の速度が遅いという問題点がある⁴⁾。

除去処理速度の向上を目的に、放射線グラフト重合法による繊維状の捕集材を合成した。図 1 に示すように、放射線を用いるグラフト重合法は基材ポリマーに活性種（ラジカル）を形成し、それにモノマーを作用させて重合し、果樹園で

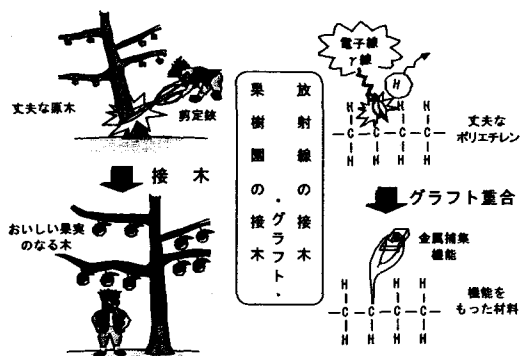


図 1 果樹園の接木と放射線の接木の比較

*群馬工業高等専門学校・専攻科環境工学専攻(Advanced Environmental Eng.Course, Gunma College of Tech.)

**株式会社アンザイ(ANZAI CO.,LTD.)

***日本原子力研究所・高崎研究所・材料開発部(Department of Material Development, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute)

行われている接木(グラフト)のように金属捕集機能を導入する手法である。活性種の形成手段には、放射線法のほか、紫外線法・プラズマ法・化学開始剤法などがあるが、放射線法では開始剤が不要であり、放射線のエネルギーが高く透過力があることから、基材として布、糸、膜などを用いることができる⁵⁾。これまで、不織布をグラフト重合の基材として用いて金属イオン親和性のある官能基を導入し⁶⁾、布状の金属捕集材が合成され、カドミウムなどの有害金属の除去に応用されている⁷⁾。

本研究では、放射線グラフト重合により布状のイミノニ酢酸型金属捕集材を合成して、鉄イオン(Fe^{2+})・マンガンイオン(Mn^{2+})の吸着特性を評価し、実地下水を用いた Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 吸着除去及び捕集材の繰り返し使用特性について検討した。

2. 実験方法

2.1 布状金属捕集材の合成 ポリエチレンコートしたポリプロピレン繊維で構成される不織布(倉敷繊維加工株式会社、EX02)をグラフト用基材として用いた。イミノニ酢酸型捕集材の合成経路を図2に示す。

(1) 電子線照射: 10cm×10cm に不織布を切り、窒素雰囲気中で、電子線を 200kGy 照射した。

(2) グラフト重合: 照射した不織布を 10/90vol% グリシジルメタクリレート(GMA)/ジメチルスルホキシド(DMSO)溶液に浸漬させ、40℃で2時間グラフト重合させた。グラフト重合反応後、DMSO 洗浄しその後、乾燥させその重量を測定した。グラフト率(Dg)を(2-1)式で定義する。

$$\text{Dg}[\%] = 100(W - W_0) / W_0 \quad (2-1)$$

ここで、W はグラフト重合後の不織布の重量、 W_0 はグラフト重合前の不織布の重量である。

(3) イミノニ酢酸基の導入: イミノニ酢酸ナトリウム($\text{NH}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$)の濃度が 0.425M になるように DMSO と純水とを体積比 1:1 で混合した溶媒に溶解した。この溶液に GMA をグラフトした不織布を 80℃で 20 時間反応させ、イミノニ酢酸基(IDA 基; $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$)を導入した。その後、IDA 基を導入した不織布を純水で洗浄し、乾燥後、重量を測定した。

(4) 親水化: IDA 基導入後の不織布を 0.5M 硫酸に 80℃で 2 時間反応させ、未反応のエポキシ基をジオール基に変換するとともに、Na 形のイミノニ酢酸基を H 形にした。得られたイミノニ酢酸型捕集材不織布は純水で洗浄し金属吸着試験に用いた^{8)~11)}。

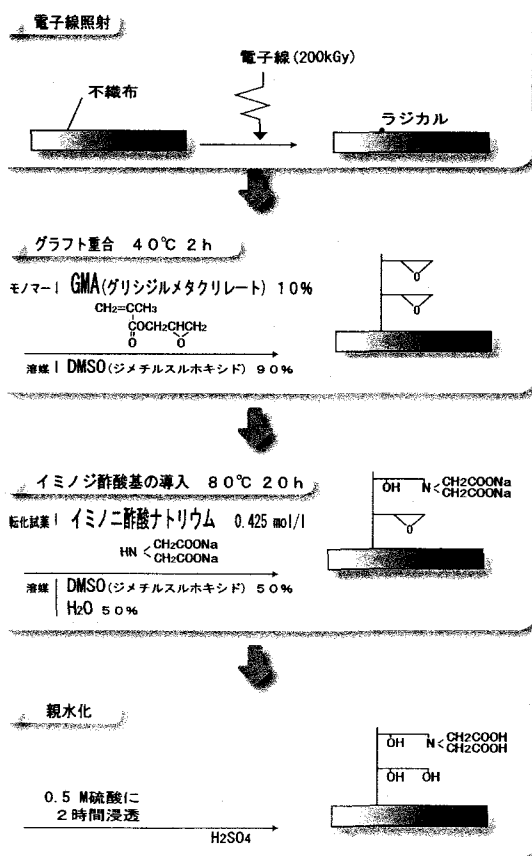


図2 放射線グラフト重合によるイミノニ酢酸型金属捕集材の合成

2.2 金属吸着評価

回分試験では硫酸鉄（Ⅱ）、硫酸マンガンを含む Fe^{2+} 、 Mn^{2+} の濃度が 1 ppm に成るように調整した溶液 40ml に捕集材（直径 7mm、厚さ 1.5mm、乾燥重量 8.3mg）を 1 枚入れ攪拌した。24 時間後に捕集材を取り出し、吸着量は溶液中に残った Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 濃度を誘電結合プラズマ発光分光分析装置（ICP：Perkin Elmer 4300DV）を用いて測定した。溶液を pH5.5、3.5 に調整し、(2-2) 式によって分配係数を求めた。また、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} の相互の濃度の変化による分配係数への影響を共存イオン効果として調べた。

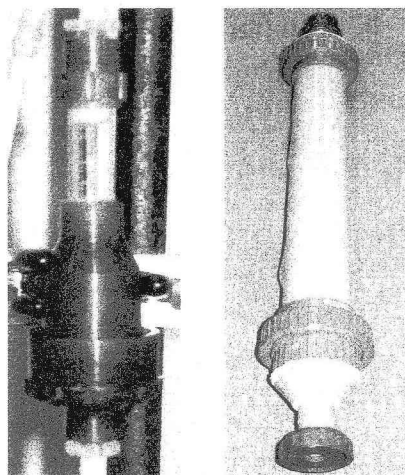
分配係数

$$= \frac{\text{捕集材中の金属密度}(\text{mg/g-捕集材})}{\text{溶液残存金属濃度}(\text{mg/g-溶液})} \quad (2-2)$$

連続吸着試験では、市販のイオン交換樹脂（三菱化学株式会社、イミノニ酢酸型 CR11）と今回合成した布状金属捕集材を図 3（a）の内径 7mm のカラムに充填し、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} の混合溶液を流して除去処理速度の比較を行った。イオン交換樹脂ではカラムに 8cm の高さ（2.25g、3.08cm³）に充填し、pH5.5 に調整した模擬液（ C_0 ：Fe=500ppm、Mn=100ppm）を空間速度（SV：1 時間あたりの通液量を捕集材体積で割った値）を 10h⁻¹ から 100h⁻¹ までの条件で通液させてフラクションコレクターにより分取した。また布状捕集材の場合についても高さ 8cm（0.691g、3.08cm³）に充填し、同条件の模擬液を空間速度 100h⁻¹ で通液させてフラクションコレクターにより分取した。分取した液中の Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 濃度は ICP により定量した。また、カラム出口の濃度 C をカラム入口の濃度 C_0 で割った値が 0.05 を超えたとき、捕集材カラムは破過したと定義した。

次に、実地下水と同レベルの Fe^{2+} 、 Mn^{2+} の混合溶液を調製し、図 3（a）の内径 7mm のカラムに流した。カラムには布状捕集材を 3 枚（25mg、0.2cm³）入れ、pH3.5 と pH5.5 に調整した模擬液（ C_0 ：Fe=5ppm、Mn=1ppm）を空間速度 300h⁻¹ から 1000h⁻¹ までの条件で通液させてフラクションコレクターによりサンプルを採取して、ICP により Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 濃度を定量した。

実地下水による評価では、図 3（b）の内径 40mm のカラムに布状捕集材（18.8g、94.2cm²）を充填し、pH6.7 の実地下水（ C_0 ：Fe=5.9ppm、Mn=0.8ppm）を SV=300h⁻¹ から 1000h⁻¹ までの条件で通液させ、サンプルを採取して、ICP により Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 濃度を定量した。また、カラムは図 4 に示すように装置に組み



(a)内径 7mm (b)内径 40mm

図3 連続吸着試験で用いたカラム

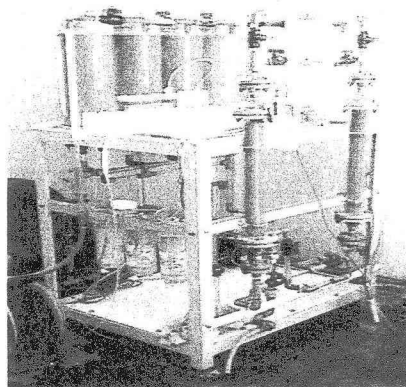


図4 捕集材カラムと特性評価試験装置

込んだ。捕集材の繰り返し使用特性評価では、内径 40mm カラムを使用し Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 吸着後の布状捕集材に、0.7M の塩酸を 2L/min で 1 時間循環させて Fe^{2+} 、 Mn^{2+} を溶離した。この操作を 5 回繰り返し、布状捕集材の吸着特性を評価した。

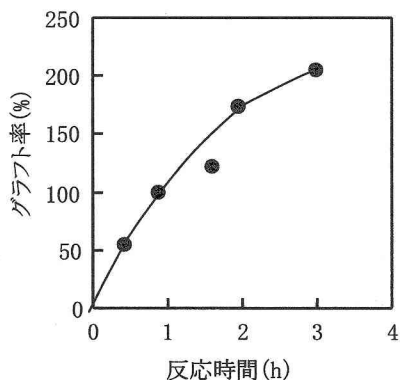


図5 グラフト率の反応時間依存性

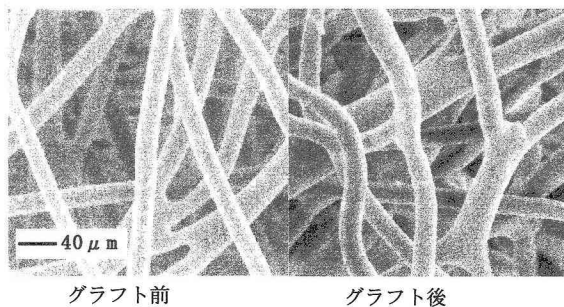
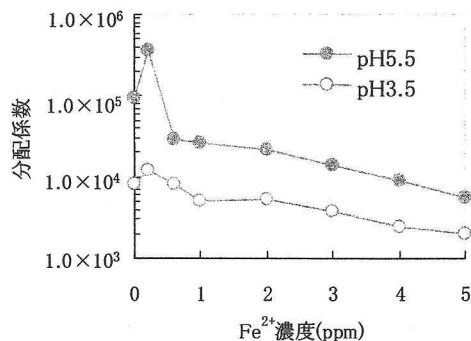


図6 グラフト反応前後の不織布

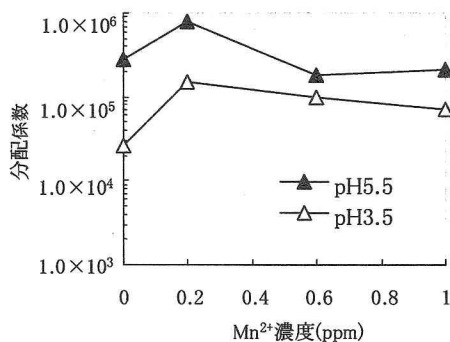
3. 結果及び考察

不織布への GMA の放射線グラフト重合では、図 5 に示すように、反応時間とともにグラフト率は上昇し、2 時間の反応でグラフト率は 170% に達した。グラフト前後の不織布を図 6 に示す。グラフト重合前の不織布を構成する繊維の平均直径は約 13 μm であり、グラフト重合により、繊維径は大きくなるが、繊維同士の固着はなく空隙は保持されている。化学反応で導入したイミノニ酢酸基量は 2.1 mmol/g-捕集材であった。

回分試験は、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} の 1 ppm の溶液を用い、布状捕集材を用いて共存イオンの影響を検討した。その結果を図 7 に示す。(a) のグラフは 5ppm までの Fe^{2+} 濃度が Mn^{2+} の分配係数へ与える影響を示す。 Mn^{2+} の分配係数は 0.2ppm 濃度の Fe^{2+} が共存する場合、pH5.5 は著しく上昇した。また、 Fe^{2+} 濃度が上昇するにつれ、pH5.5、pH3.5 では Mn^{2+} の分配係数は徐々に減少する傾向が認められた。(b) のグラフは 1ppm までの Mn^{2+} 濃度が Fe^{2+} の分配係数へ与える影響を示す。 Fe^{2+} の分配係数についても同様に認められた。0.2ppm の Mn^{2+} が共存する場合では Fe^{2+} の分配係数は上昇し、 Mn^{2+}



(a) Fe^{2+} 濃度の Mn^{2+} 分配係数への影響



(b) Mn^{2+} 濃度の Fe^{2+} 分配係数への影響

図7 共存イオンの分配係数への影響

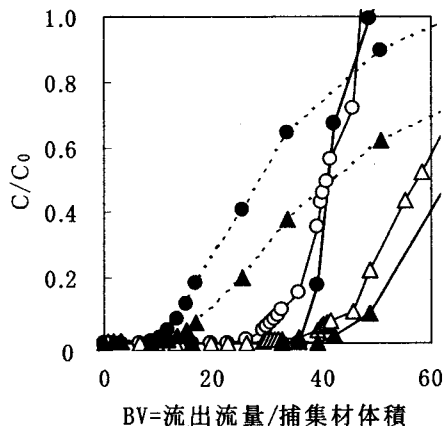
濃度が上昇するにつれ Fe^{2+} の分配係数は減少した。 Mn^{2+} と Fe^{2+} の選択性では、pH5.5、pH3.5 いずれの場合も Fe^{2+} の分配係数の方が高い。

図8に $\text{Fe}^{2+}:\text{Mn}^{2+}=500\text{ppm}:100\text{ppm}$ の模擬液を用いた場合のイオン交換樹脂と布状捕集材の除去処理速度比較の結果を示す。イオン交換樹脂の $\text{SV}=10\text{ h}^{-1}$ の Mn^{2+} の破過点は通液倍率 (BV) が 29.9 で、そのときの吸着量は 0.073mmol/g -捕集材であった。そのうち、 Fe^{2+} が BV39.6 で破過した。 Fe^{2+} の吸着量は 0.45mmol/g -捕集材であった。イオン交換樹脂の $\text{SV}=50\text{ h}^{-1}$ では Mn^{2+} の破過点は BV12.4 で、そのときの吸着量は 0.031mmol/g -捕集材であった。また、 Fe^{2+} の破過点は BV16.0 で、そのときの吸着量は 0.19mmol/g -捕集材であった。イオン交換樹脂では $\text{SV}=50\text{ h}^{-1}$ に増加させた場合、 Mn^{2+} の吸着量、 Fe^{2+} の吸着量ともに $\text{SV}=10\text{ h}^{-1}$ 時の 40% に減少することから、 10 h^{-1} の空間速度での使用が限界といえる。

布状捕集材では、 Mn^{2+} の破過点は BV36.6 で、そのときの吸着量は 0.30mmol/g -捕集材であった。また、 Fe^{2+} の破過点は BV43.8 で、そのときの吸着量は 1.7mmol/g -捕集材であり、重量当たりの吸着容量はイオン交換樹脂の 4 倍程度であった。布状捕集材では、 100 h^{-1} の空間速度でも十分使用可能である。

図9に $\text{Fe}^{2+}:\text{Mn}^{2+}=5\text{ppm}:1\text{ppm}$ の模擬液を用いて、布状捕集材をさらに高い空間速度である $\text{SV}=300\text{ h}^{-1}$ で行った連続吸着試験の結果を示す。 Mn^{2+} の破過点は BV312 で、そのときの吸着量は 0.036mmol/g -捕集材であった。そのうち、 Fe^{2+} が BV1326 で破過した。 Fe^{2+} の吸着量は 0.71mmol/g -捕集材であった。 Mn^{2+} の C/C_0 は BV が 900 あたりから 1 を越えるが、 Fe^{2+} と Mn^{2+} では Fe^{2+} の方がイミノ二酢酸基との結合が強く、一度捕集した Mn^{2+} に置換して Fe^{2+} が捕集されるためであると考えられる。

SV を 500 h^{-1} まで増加させた場合、 Mn^{2+} の吸着量は $\text{SV}=300\text{ h}^{-1}$ 時の 80% に、 Fe^{2+} の吸着量は 50% に減少した。さらに、 1000 h^{-1} まで、増加させた場合では Mn^{2+} の吸着量は $\text{SV}=300\text{ h}^{-1}$ 時の 40% に、 Fe^{2+} の吸着量は 30% に減少した。模擬液を用いた内径 7mm のカラムによる布状捕集材の吸着特性試験では、 300 h^{-1} が効果的な除去処理ができる空間速度であると言える。



C_0 : 捕集材通過前濃度 C : 捕集材通過後濃度

図8 イオン交換樹脂と捕集材の比較

- イオン交換樹脂 $\text{SV}=10:\text{Mn}^{2+}$
- ...●... イオン交換樹脂 $\text{SV}=50:\text{Mn}^{2+}$
- 布状捕集材 $\text{SV}=100:\text{Mn}^{2+}$
- △— イオン交換樹脂 $\text{SV}=10:\text{Fe}^{2+}$
- ...▲... イオン交換樹脂 $\text{SV}=50:\text{Fe}^{2+}$
- ▲— 布状捕集材 $\text{SV}=100:\text{Fe}^{2+}$

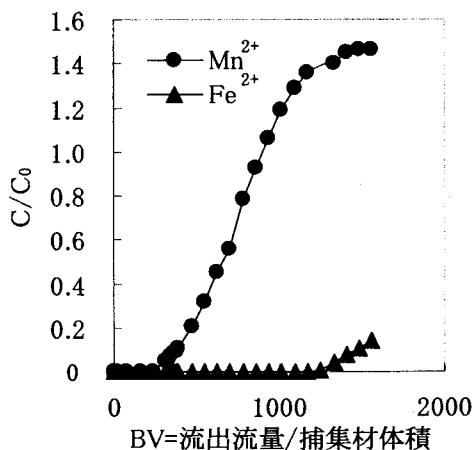


図9 模擬液を用いた Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 吸着テストでの BV と吸着量の関係

表1 実地下水と模擬液の吸着量の比較

	SV [h ⁻¹]	Mn ²⁺		Fe ²⁺	
		破過点[BV]	吸着量[mmol/g-捕集材]	破過点[BV]	吸着量[mmol/g-捕集材]
模擬液	300	312	0.036	1326	0.711
	500	236	0.029	636	0.454
	1000	120	0.016	384	0.247
実地下水	300	1168	0.085	1752	0.878
	500	1436	0.103	2584	1.362
	1000	1087	0.077	2052	1.059

Ca²⁺:40ppm、Cu²⁺:1.6ppb、Mg²⁺:10ppm、Zn²⁺:1.5ppb を含む pH6.7、Fe²⁺:Mn²⁺=5.9ppm:0.8ppm の実地下水を用いて行った SV=300 h⁻¹における布状捕集材の連続吸着試験の結果を図 10 示す。模擬液を用いて行った連続吸着試験と同様、Mn²⁺が破過し、次いで Fe²⁺が破過した。Mn²⁺の破過点は BV が 1168 で、そのときの吸着量は 0.085mmol/g-捕集材であった。また、Fe²⁺の破過点は BV が 1752 で、そのときの吸着量は 0.89mmol/g-捕集材であった。カラムの内径を 7mm から 40mm に大きくしてスケールアップしたことにより吸着容量が増えた要因としては、捕集材の体積が増加したことにより、処理液と捕集材との接触効率が向上したことが考えられる。

また、実地下水では Ca²⁺、Cu²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺それぞれ 40ppm、1.6ppb、10ppm、1.5ppm 含むが、共存イオンが存在する条件でも Fe²⁺、Mn²⁺を効率よく除去できることから、共存イオンの影響はほとんどなく環境水に広く適用できると判断できる。

布状捕集材を用いた場合の模擬液と実地下水による、吸着試験での破過時の通液倍率と吸着量を表 1 にまとめた。内径 40mm のカラムを用いた実地下水の場合の Mn²⁺および Fe²⁺の吸着量は、内径 7mm のカラムを用いた模擬液の場合と比較して大きく、Mn²⁺の吸着量は 2 から 5 倍に、Fe²⁺の吸着量は 1.2 から 4 倍となった。実地下水の処理に用いた内径 40mm のカラムでは捕集量の観点から、最適 SV は SV=500h⁻¹と言える。

図 11 に、内径 40mm のカラムを用いた実地下水による吸着試験の、布状捕集材の繰り返し使用特性を示す。Mn²⁺では、2 回目まで吸着量に変化はなかった。3、4 回目で吸着量は 1 回目の吸着量の 90% に減少し、5 回目で吸着量は 80%に減少した。Fe²⁺でも同様の傾向が認められた。2 回目までは吸着量に変化はなく、3、4 回目で 85%に減少し、5 回目で 75%になった。

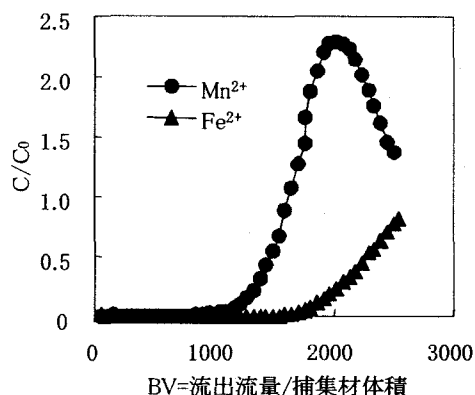
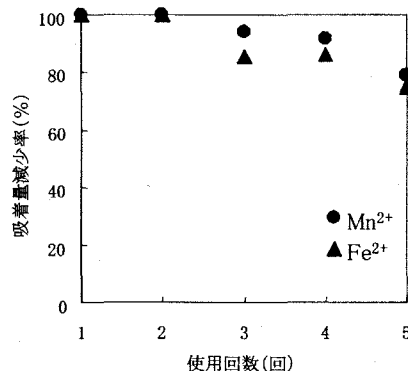
図 10 実地下水を用いた Mn²⁺、Fe²⁺ 吸着テストでの BV と吸着量の関係

図 11 繰り返し連続吸着試験による捕集材の再生性能評価

4. まとめ

放射線グラフト重合により、官能器容量が $2.1 \text{ mmol}/(\text{g-捕集材})$ の布状イミノニ酢酸型捕集材を合成した。また、回分試験による Fe^{2+} 、 Mn^{2+} の吸着試験では、 $\text{pH}5.5$ 、 $\text{pH}3.5$ のいずれの場合も Fe^{2+} の分配係数が 8 から 15 倍程度大きい。また、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} の共存下では、 0.2 ppm で分配係数は増加するが、この濃度以上では、分配係数が徐々に低下して行くことがわかった。カラムによる連続除去において市販のイオン交換樹脂では、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} の吸着は空間速度 10 h^{-1} が使用の限界である。グラフト重合で合成した布状捕集材を充填した内径 7 mm のカラムでは $\text{SV}=300 \text{ h}^{-1}$ が、 40 mm のカラムでは $\text{SV}=500 \text{ h}^{-1}$ が効率良く Fe^{2+} 、 Mn^{2+} を除去できる条件であった。また布状捕集材の繰り返し使用では、5 回の繰り返し吸脱着試験で、吸着量は 1 回目の連続捕集試験の 80% 程度に減少した。

以上のことから、放射線グラフト重合により合成した布状イミノニ酢酸型捕集材による Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 連続除去では、通常 10 h^{-1} 程度で除去処理を行う吸着樹脂と比較して、50 倍程度迅速に処理が可能であることが認められた。また、沈殿砂ろ過法での処理用水が数 10 ppb 程度の Fe^{2+} と Mn^{2+} を含むのに対し、布状イミノニ酢酸型捕集材の処理用水では Fe^{2+} と Mn^{2+} は検出されなかった。

今後は、実地下水処理法のプロセスを確立するため、長期間の実証試験を進めて行きたいと考えている。

謝辞

本研究で示した実地下水を用いた連続吸着試験は、友栄燃料(株) 君ヶ代橋給油所で実施させて頂いた。また(株) 群馬分析センターの高橋取締役会長には全般にわたりご指導を頂いた。捕集材の作製・試験については、原研高崎研究所の瀬古典明殿にご指導頂いた。協力頂いた全ての方々に厚く感謝申し上げる。

参考文献

- 1) 高井 雄、中西 弘 (1997) 用水の除鉄・除マンガン処理、pp3-4、産業用水調査会
- 2) 高井 雄 (1982) 用水の除鉄・除マンガン処理 (1)、用水と廃水、Vol.24, No.2, pp139
- 3) 高井 雄、井出哲夫 (1961) 用水中のマンガンの害と除マンガンについて、工業用水、No.31, pp10
- 4) 高橋 学、青井 透、玉田正男、吉井文男 (2003) グラフト重合不織布による水中の鉄・マンガンの吸着除去法の開発、土木学会第 40 回環境工学研究フォーラム講演集、pp16-18
- 5) 玉田正男 (2003) 放射線グラフト重合法による金属捕集材の開発と有害金属除去への応用、応用物理、Vol.72, pp453-456
- 6) 玉田正男 (2002) 有害金属の捕集に役立つ放射線グラフト重合、放射線と産業、No.93, pp17-21
- 7) 中居久明、瀬古典明、玉田正男、天間 毅、小熊正臣 (2003) ホタテ貝加工残渣の有効利用に関する研究、J.ION EXCHANGE, Vol.15, pp10-15
- 8) 斉藤加織 (2003) 千葉大学大学院 自然科学研究科 物質高次化学専攻博士論文 グラフト鎖の架橋および基材形状の選択による金属イオン捕集多孔性膜の高性能化 pp81-82
- 9) 片貝秋雄、瀬古典明、川上尚志、斎藤恭一、須郷高信 (1998) 放射線グラフト重合法により作成したアミドキシム捕集材の海域でのウラン吸着、日本原子力学会誌、No.40, pp878-880
- 10) 玉田正男 (2002) 海水中の有用資源を求めて—むつ沖合に捕集材試験装置、エネルギーレビュー、4 月号、pp24-26
- 11) Hideyuki Yamagishi, Kyoichi Saito, Shintaro Furusaki, Takanobu Sugo, Isao Ishigaki (1991) Introduction of a High-Density Chelating Group into a Porous Membrane without Lowering the Flux, Ind.End.Chem.Res., Vol.30, No.9, pp2234-2237