

N-6

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

群馬工業高等専門学校専攻科・環境工学専攻 ○高橋 学、青井 透
日本原子力研究所高崎研究所・材料開発部 玉田正男、吉井文男

1.はじめに

グラフト(接ぎ木)重合は、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、枝ポリマーを形成させる手法である(図1)。活性種の形成手段には、放射線法・UV法・プラズマ法・化学開始剤法などがある。この中で放射線法は、開始剤が不要であり、基材ポリマーの既存の形状を損ねることなく目的の官能基を導入可能である。また放射線のエネルギーが高いことから、基材の内部深くまで反応が可能であるなどの利点を有している。

日本原子力研究所高崎研究所材料開発部では、放射線を用いて金属イオン親和性のある官能基をもつグラフト鎖を導入し、不織布をベースにした金属捕集材料を作製し、すでに海水中の極微量(3ppb)のウラン捕集に成功している。

本研究では、原研の開発した金属捕集型不織布を用いて、地下水中の鉄(Fe^{2+})・マンガン(Mn^{2+})の除去について検討した。この材料を利用することにより、従来法と比較してより簡単で高い除去性能の除鉄マンガ装置が実現する可能性がある。

2.グラフト重合による吸着材の概要

金属捕集能力のあるキレート樹脂は、配位結合によるキレート形成反応を利用して金属を吸着するために、各金属イオンに対する選択吸着性の差が大きい。そのため除去対象金属に適合した官能基を、図2に示す作製方法で素材(不織布)上にグラフト重合によりグラフト鎖を形成する。本実験で使用した官能基はイミノ酢酸型($-\text{N}-(\text{CH}_2\text{COOH})_2$)であり、 $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ の選択性をもっている。グラフト反応により繊維にグラフト鎖が導入されると繊維径が太くなることがわかる(写真1)。

3.各鉄・マンガン除去方法との比較

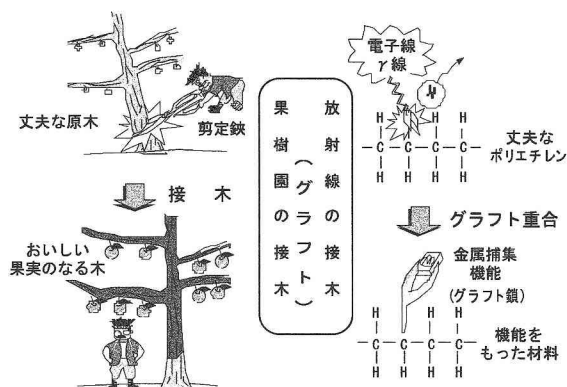


図1 放射線グラフト重合と接ぎ木

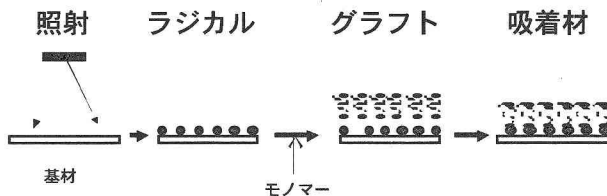
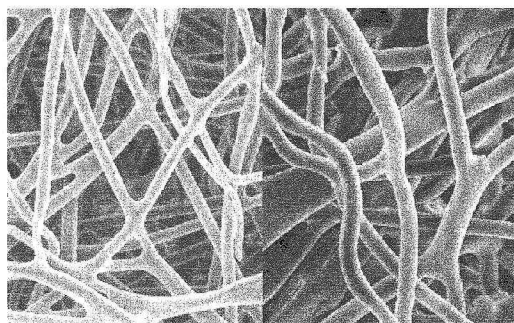


図2 放射線を利用した吸着材の作製方法



グラフト前の基材 (×250)

グラフト後の吸着材 (×250)

写真1 グラフト反応前後の繊維径の相違

表1 回分試験に用いた各試料組成

	Mn(mg/l)	Fe(mg/l)
試料1	1	0
試料2	0	1
試料3	1	0.2
試料4	1	1
試料5	0.2	1

Feは $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用



写真2 吸着実験装置

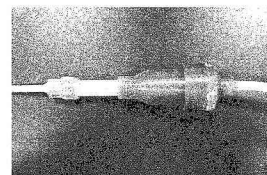


写真3 吸着材ホルダー

除鉄・マンガン法として実用化されている方法には、浄水場など使用流量が大きい時に用いられる酸化(空気または次亜塩素酸Na等)と沈澱砂ろ過の組み合わせ法や、比較的小規模にもちいられるイオン交換樹脂法がある。砂ろ過法は、第一鉄 (Fe^{2+})を溶解度の低い第二鉄(Fe^{3+})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る。

グラフト重合による捕集材法は、還元状態の第一鉄を直接吸着するので、プロセスが簡単である(ライン中に挿入できる)点では、イオン交換樹脂法と類似している。捕集材の再生は酸洗浄であるので、この点もイオン交換樹脂法に類似している。吸着速度と吸着容量については、イオン交換樹脂法より速度が速く、選択的に吸着するために吸着容量も大きくなる可能性が高いが、これらの問題点の解明が本実験の目的である。

4.実験方法

4.1回分試験 精製水に各標準物質(原子吸光用標準溶液)を溶解させFe、Mnの濃度を変化させた5つの試料(表1)をビーカーに各40ml分取した。その中にグラフト重合されている不織布(直径7mm、厚さ1.5mm)を1枚入れ、マグネチックスターラーで攪拌させて0分、10分、30分、60分、120分、1290分ごとに1mlづつ各溶液を採取した。採取した溶液を10倍希釈し、0.5%になるように硝酸を加えて10mlのサンプルを得た。なお、硝酸を加えるのは試料を安定化させるためである。その後、ICPを用いてMn、Feの濃度を測定した。

4.2吸着材ホルダー(カラム)を用いたMn、Feの吸着試験 写真3のようなカラムに金属捕集不織布をいれ、不織布の前後に綿、グラフト重合されていない不織布(ダミー)を2枚づつ入れた。そのカラムにポンプアップした模擬液(もしくは井戸水)をチューブポンプを用いて通液させ、フラクションコレクターによりサンプルを採取した(写真2)。この時、カラムは温度を一定に保った水槽に入れ、条件を統一して行なった。そのサンプルに同じく硝酸を加え、溶解させた後、ICPにより濃度を測定した。

5.結果及び考察

回分試験の結果を図3に示す。上のグラフはFeの吸着率で、下のグラフはMnの吸着率である。Mn、Feの吸着率を比較してみると、Mnの方が吸着速度が速いことが分か

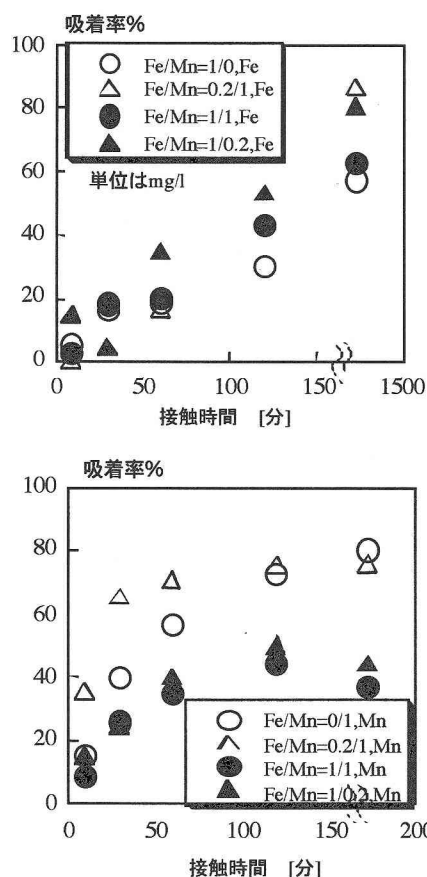


図3 回分試験でのFe・Mn共存下における各金属イオンの吸着率

る。しかし、Feの吸着量が増加するのに伴い、選択性の弱いMnは脱離してFeを吸着するという特徴もみられる。

次に実際の井戸水と標準物質を用いて、カラムを用いた連続通液吸着試験を行なった。

まず、硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)、硫酸マンガンの混合液(模擬液)を作製し、初期濃度 C_0 を $Fe=2.3ppm$ 、 $Mn=0.7ppm$ で通液した。これは、ほぼ一般的な井戸水の水質である。不織布3枚時のFe、Mnの吸着の挙動を図4に示す。これを見ると、Mnの吸着終了後Feの吸着が開始し、Fe吸着率が上昇するとMnが脱離するという様子がわかる。

次に、高濃度の実際の井戸水を試料水として用いた。初期濃度 C_0 は $Fe=4ppm$ 、 $Mn=0.9ppm$ 、不織布は1枚である。BV(Bed Volume)と吸着量の関係を図5に示した。この結果より、吸着は順調に進み、破過とともに濃度が急激に上昇することがわかった。

6.まとめ

グラフト重合捕集材による鉄・マンガンの除去は、実用性が高いと思われる方法であるが、検討を始めて間もないので、本報告では基本的な検討により若干の知見を得た段階であり、引き続き検討が必要である。

本捕集材の吸着特性は、選択性はFeが高く吸着速度はMnが高いので、Fe/Mnの比に大きく影響されることがわかった。吸着性能は良好と思われるが、実地下水を用いた実験では実験中に原水中の Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されるものもあり、捕集材不織布に接触する前にホルダー中の綿や捕集材ではなくスパーサーとして用いた不織布で除去されてしまい破過が遅れる現象に遭遇し、再現性も十分に得られていない。引き続き検討を進める予定である。

謝辞 本研究に当っては高崎研究所の瀬古典明研究員および田中和也殿に多大な御指導及び御協力を頂いた。また地下水の採取については、高崎市中島浄水場笠原場長に御協力頂いた。ここに記して厚くお礼申し上げる。

参考文献

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

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

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

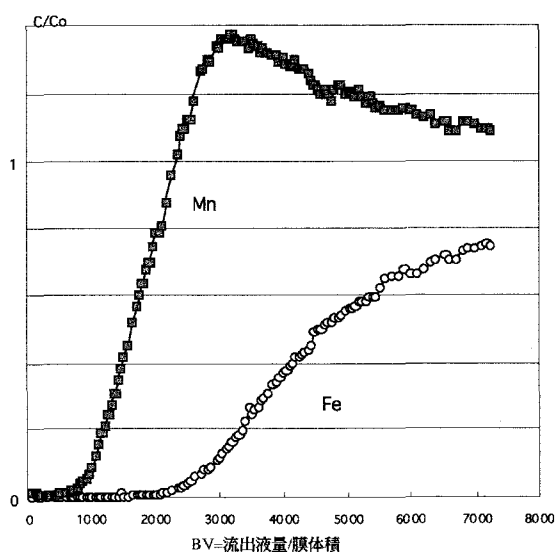


図4 標準溶液を用いたFe,Mn吸着テストでのBVと吸着量の関係

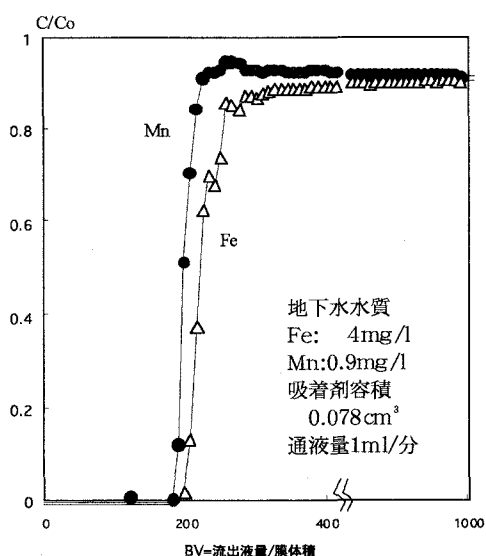


図5 実地下水を用いたFe,Mn吸着テストでのBVと吸着量の関係