

放射線グラフト吸着材による金属吸着に関する研究

林 菜月

目次

第1章 序論

1	放射線利用	1
2	放射線グラフト重合	1
2-1	放射線グラフト重合の概要	
2-2	放射線グラフト重合の利点	
2-3	放射線グラフト重合の工程	
2-4	放射線グラフト重合の分類	
2-5	放射線グラフト重合の応用	
3	レアメタルと放射線グラフト吸着材	8
3-1	レアメタルとは	
3-2	レアアース	
3-2-1	レアアース資源について	
3-2-2	レアアースのリサイクルについて	
3-2-3	将来のレアアース需要について	
3-3	放射線グラフト重合によるレアメタル採取へのアプローチについて	
3-4	放射線グラフト吸着材に求められること	
4	有害重金属と放射線グラフト重合	12
4-1	クロムを含む廃液処理方法について	
4-2	クロムの需給及びリサイクル状況について	
4-3	放射線グラフト吸着材を用いたクロム回収へのアプローチ	
5	本論文の目的及び各章の要旨	14
6	参考文献	16

第 2 章 放射線グラフト重合により合成した繊維状吸着材の鉄共存下におけるス カンジウム吸着親和性の評価

1 緒言-----	19
2 実験-----	20
2-1 基材及び試薬	
2-1-1 基材	
2-1-2 試薬	
2-2 評価装置	
2-3 吸着材の合成	
2-3-1 GMA-gP の合成	
2-3-2 HMA-g の合成	
2-4 吸着材の物性及び吸着性能評価	
2-4-1 赤外吸収スペクトルの測定	
2-4-2 熱物性の測定	
2-4-3 含水率の測定	
2-4-4 バッチ吸着試験	
2-4-5 カラム吸着試験	
3 結果及び考察-----	30
3-1 吸着材の合成	
3-2 吸着材の物性及び吸着性能評価	
3-2-1 赤外吸収スペクトルの測定	
3-2-2 熱物性の測定	
3-2-3 含水率の測定	
3-2-4 バッチ吸着試験	
3-2-5 カラム吸着試験	
3-2-6 コスト試算	

4 結論	41
5 参考文献	42

第 3 章 放射線グラフト重合による 3 価及び 6 価クロム分離用繊維状吸着材の開発

1 緒言-----	43
2 実験-----	44
2-1 基材及び試薬	
2-1-1 基材	
2-1-2 試薬	
2-2 評価装置	
2-3 吸着材の合成	
2-3-1 アミドオキシム型吸着材(AO)の合成	
2-3-2 イミノ二酢酸型吸着材(IDA)の合成	
2-3-3 第四級アンモニウム型吸着材(TMBAC)の合成	
2-4 吸着材の物性及び吸着性能評価	
2-4-1 赤外吸収スペクトルの測定	
2-4-2 バッチ吸着試験	
2-4-3 カラム吸着試験	
2-4-4 溶離試験	
2-4-5 メッキ廃液を用いたカラム吸着試験	
3 結果及び考察-----	54
3-1 吸着材の合成	
3-2 吸着材の吸着性能評価	
3-2-1 バッチ吸着試験	
3-2-2 カラム吸着試験	
3-2-3 溶離試験	
3-2-4 メッキ廃液を用いたカラム吸着試験	
4 結論-----	67
5 参考文献-----	68

第 4 章 繊維状アミドオキシム型グラフト吸着材を用いた 6 価クロムの吸着及び還元に関する研究

1 緒言	70
2 実験	71
2-1 基材及び試薬	
2-1-1 基材	
2-1-2 試薬	
2-2 評価装置	
2-3 アミドオキシム型吸着材 (AO-ad) の合成	
2-4 吸着材の物性及び吸着性能評価	
2-4-1 SEM による表面観察	
2-4-2 バッチ吸着試験	
2-4-3 カラム吸着試験	
2-4-4 赤外吸収スペクトルの測定	
2-5 <i>in-situ</i> XAFS 分析による AO-ad 中のクロムの化学状態の評価	
3 結果及び考察	76
3-1 吸着材の合成	
3-2 吸着材の物性及び吸着性能評価	
3-2-1 SEM による表面観察	
3-2-2 バッチ吸着試験	
3-2-3 カラム吸着試験	
3-2-4 赤外吸収スペクトルの測定	
3-3 <i>in-situ</i> XAFS 分析による AO-ad 中のクロムの化学状態の評価	
4 結論	87
5 参考文献	88

第 5 章 本論文の統括と展望

1 各章の要約-----	89
2 本論文の統括-----	90
3 展望-----	91
本研究の成果が記載されている文献のリスト-----	93

第 1 章 序論

1 放射線利用

放射線の研究は、1895年にドイツの物理学者レントゲンによる X 線についての報告が発端である¹⁾。その後、これまで多くの研究者らにより放射線に関する研究が進められ、現在では様々な生活環境で利用されている。

放射線は高いエネルギーを持つ粒子線または電磁波であり、その特殊な性質をどのように利用するかが技術開発において重要であった。20世紀に入ると、放射線の特性の解明に伴い、放射線を取り扱う技術開発は飛躍的に発展を遂げた。放射線利用の形態の多様化に伴い、放射能による環境汚染や被ばくによる放射線障害に関する知見が多く公表され、放射線の取り扱いに関して様々な法律²⁾⁻⁴⁾で規制されるようになった。そのため、放射線は“私たちの生活からかけ離れたもの”そして、“危険なもの”として扱われることが多くなった。しかし実際には、放射線は私たちの身近なところで幅広く活用されている。例えば、医療機器や食品容器の滅菌処理^{5,6)}、考古学や犯罪捜査における非破壊分析^{7,8)}には、放射線が物質を透過する性質や、放射線が持つ高いエネルギーを他に与えることで分子・原子を励起・電離する性質が利用されている⁹⁾。また、商品の小型化を可能にしたボタン電池用の隔膜開発では、絶縁体に放射線を照射した後に導電性を付与する加工が施されている¹⁰⁾。この、ボタン電池の隔膜に導電性を付与する手法として、「放射線グラフト重合」という高分子加工技術が利用されている。これらの放射線を用いた加工技術は、技術者の長年の試行錯誤により高度化が進み、改めて見直されている。

2 放射線グラフト重合

2-1 放射線グラフト重合の概要

高分子に放射線を照射すると、高分子内の原子同士の結合が切断され、ラジカルと呼ばれる活性種が生成される。このラジカルを起点とする反応には、高分子の主鎖切断による分解反応、起点同士が結合する架橋(橋かけ)反応がある。さらに、照射時または照射後の高分子基材中のラジカルとモノマーAを接触させることにより、基材

内部及び表面にポリマーAとして付与することが可能なグラフト重合がある。

なお、高分子への放射線照射効果の概略図を Figure 1-1 に示した。

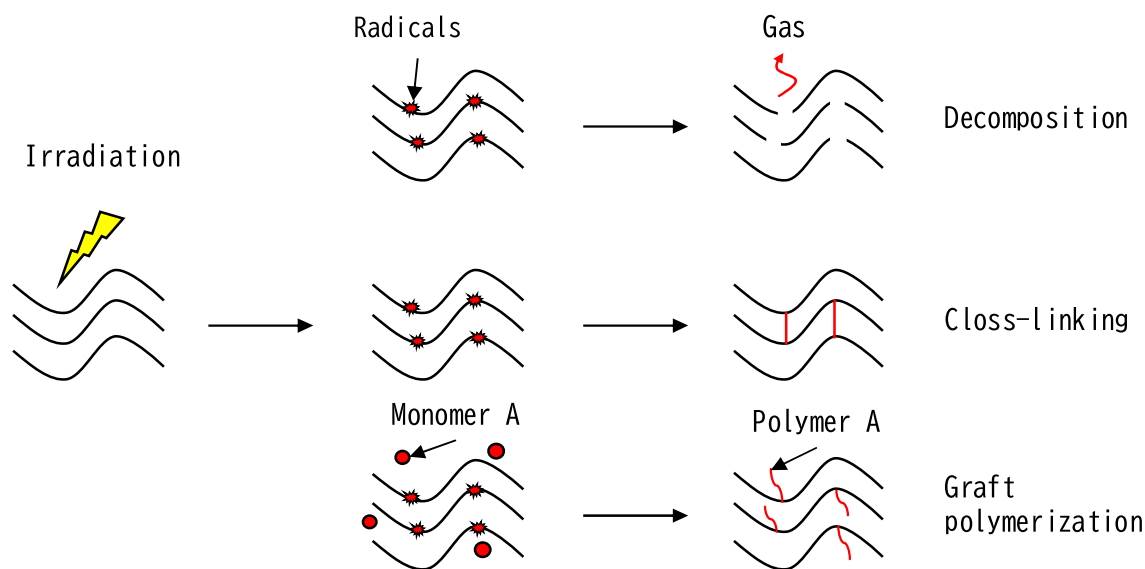


Figure 1-1 The irradiation effects on polymers.

放射線グラフト重合は、幹となる高分子基材に電子線やガンマ線等の放射線を照射し、放射線の高いエネルギーにより高分子中の共有結合が切断されて生成したラジカルを反応開始点として利用する高分子加工技術の 1 つである。ラジカル重合反応性のあるモノマーとラジカルが接触すると、ラジカルを反応開始点として重合反応が進行し、高分子基材にモノマーに由来する性質を持つ高分子が結合した状態になる。この導入された高分子を「グラフト鎖」と呼ぶ。なお、「グラフト(graft)」は、農業用語で「接ぎ木」を意味しており、グラフト鎖が基材と接合されているような表現として用いられ、これが接ぎ木の技術に似ていることから、そのように呼ばれるようになった。

グラフト重合は放射線のみならず、プラズマや紫外線のように、ラジカルを生成可能な手法を用いれば同様の重合反応を起こすことができる。代表的なラジカル重合の手法は放射線法の他に、プラズマ法、紫外線法及び重合開始剤法等がある。

なお、各グラフト重合法の特徴の違いを Table 1-1 に示した。

Table 1-1 Characteristics of radiation graft polymerization.

	Generation methods of radicals			
	Radiation	Plasma	Ultraviolet rays	Radical initiator
Trunk material type	No restrictions	No restrictions	Restricted	Restricted
Shape of trunk material	No restrictions	Restricted	Only flat membrane	Restricted
Surface modification	Possible	Possible	Possible	Impossible
Internal modification	Possible	Impossible	Impossible	Possible
Mass production	Possible	No data	No data	Possible
Equipment price	High	Middle	Low	Low

2-2 放射線グラフト重合の利点

放射線グラフト重合の利点は、基材に使用する高分子の持つ耐熱性や親水性等の物理的特性を大きく損なうことなく、新たに別の機能を付与できる点である。基材にはフィルム¹¹⁾、繊維¹²⁾、ゴム¹³⁾等を目的に応じて自由に選択でき、セルロース¹²⁾等の天然高分子からポリエチレン¹⁴⁾やナイロン¹⁵⁾等の合成高分子まで幅広く適用することができる。放射線グラフト重合に適用できる高分子とモノマーの種類は多く、その組み合わせは無数である。また、放射線の高いエネルギーを利用するため、一般的な連鎖重合反応に必要な触媒が不要であり、グラフト重合後の重合体中に触媒由来の有害物質が残留せず、モノマーを必要量のみ基材に重合させることができる。さらに、放射線照射における環境温度範囲に制限はなく、常圧処理が可能な上、基材の深部までグラフト重合でき、大量生産が容易である。

2-3 放射線グラフト重合の工程

放射線グラフト重合の工程は、ラジカルを生成するための基材への「放射線照射」、照射後の基材とモノマーを接触させて反応させる「グラフト重合」、グラフト鎖に官能基を導入する「機能化」の3段階である。放射線照射により生成したラジカルは大気中の酸素と反応して失活するため、照射時は酸素との接触を避けるため、窒素などの不活性ガス雰囲気下で実施するとともに、グラフト重合に使用するモノマー溶液もあらかじめ脱酸素化しておくことが重要である。また、照射中及び照射後に、ドライアイ

ス(-78 °C)等を用いて冷却下で保存すると、ラジカルの急速な失活を防ぐことができる¹⁶⁾。グラフト重合に用いられる代表的な反応性モノマーは、メタクリル酸グリシジル(GMA)が挙げられる。GMAはラジカル重合反応性を示すビニル基と、種々の官能基を導入可能な反応性に富んだエポキシ基を有しているため、機能性官能基を導入する際に便利なモノマーである。また、グラフト重合の工程において、上述のGMAのエポキシ基にあらかじめ官能基が導入されたビニルモノマーを用いると、機能化の工程を省略することができる¹⁷⁾。

2-4 放射線グラフト重合の分類

放射線グラフト重合を行う際、使用する高分子基材及びモノマーの種類により、「放射線源」、「照射方法」、「モノマーとの接触方法」をそれぞれ選定する必要がある。

放射線源として主流なものはガンマ線及び電子線である。ガンマ線は放射性物質の自然崩壊により発生し、透過力が高く、厚みのある試料でも均一に線量を付与できる。一般的なガンマ線源には⁶⁰Coが用いられている。一方、電子線はガンマ線と比較すると、透過力が低く、厚みのある試料には不向きであるが、線量率が高いため短時間で目的のラジカル濃度を得ることができる。

照射方法は、基材とモノマーを共存させた状態で照射する同時照射法と、あらかじめ基材に照射した後にモノマーと接触させる前照射法に分けられる。同時照射法は、操作が簡単で容易に目的物が得られるが、モノマーにも照射されるため、モノマー中で生成するラジカルによりモノマー同士が重合し、大量のホモポリマーが発生する。したがって、ホモポリマーの除去工程が必須となる。前照射法は照射工程と重合工程が分かれているため、照射後のラジカルの保存に注視する必要があるが、ホモポリマーの生成を抑制でき、生産性が向上する。

モノマーとの接触方法は気相法と液相法に分けられる。気相法は照射した基材をモノマー蒸気にさらす方法であり、モノマー溶液の蒸発に時間を要すると途中でラジカルが失活してしまう恐れがある。液相法(浸漬法)は、基材をモノマー溶液に浸漬させた状態で重合させるため、基材内部まで均一にグラフト重合することが可能である。近年注目されているエマルジョングラフト重合法¹⁸⁾は、液相法の一つで、水に不溶な

モノマーを界面活性剤により水に分散させたモノマー溶液を重合に用いる方法である。溶液中に形成されたミセル内にモノマーを凝縮させ、均一に分散させることで効率よくグラフト重合する手法である。これは反応溶媒としてモノマーを可溶化する有機溶媒を用いる従来の方法の場合に比べ、モノマーの使用量が低減でき、環境への負荷を軽減できる。また、ミセルが基材と接触するとき、モノマーが局所的に高濃度な状態で接触するため反応性が向上し、照射線量の低減や反応時間を短縮することが可能となる。

2-5 放射線グラフト重合の応用

放射線グラフト重合は、任意の官能基を汎用の高分子素材に導入でき^{19,20)}、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)²¹⁾、エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー(ETFE)²²⁾、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)²³⁾及びポリエーテルエーテルケトン(PEEK)²⁴⁾等の疎水性高分子フィルム素材を親水性基と導電性基を付与した電解質膜に加工した実績がある。こうした機能性膜は燃料電池に応用が可能である。

また、ポリオレフィン繊維や不織布を機能化し、水中から金属イオンを除去するための吸着材を作製できる²⁵⁻³⁰⁾。なお、放射線グラフト重合により吸着材を作製する実験室スケールでの標準的な操作手順の例として、前照射法でラジカルを付与した不織布基材に GMA を液相法によりグラフト重合し、官能基としてイミノニ酢酸基を導入する工程を Figure 1-2 に示した。

既存の粒状吸着剤の多くは表面に無数の細孔が存在しており、吸着機構は濃度勾配による内部拡散であるため、高容量かつ高速処理が困難である。また、ある一定の濃度以下の低濃度のイオンは回収できないという課題がある。一方、放射線グラフト重合により吸着材を作製する場合、目的に応じて基材を選定できるため、空隙率が高く水を高速処理可能な不織布を基材として使用することができる。グラフト重合により基材の高分子に結合させた高分子側鎖(グラフト鎖)は、基材表面にブラシのように存在し、イオンは対流により運ばれるため吸着速度が大きく、低濃度のイオンももれなく回収できる特長がある。それぞれの吸着材の特徴を Figure 1-3 及び Figure 1-4 に示した。

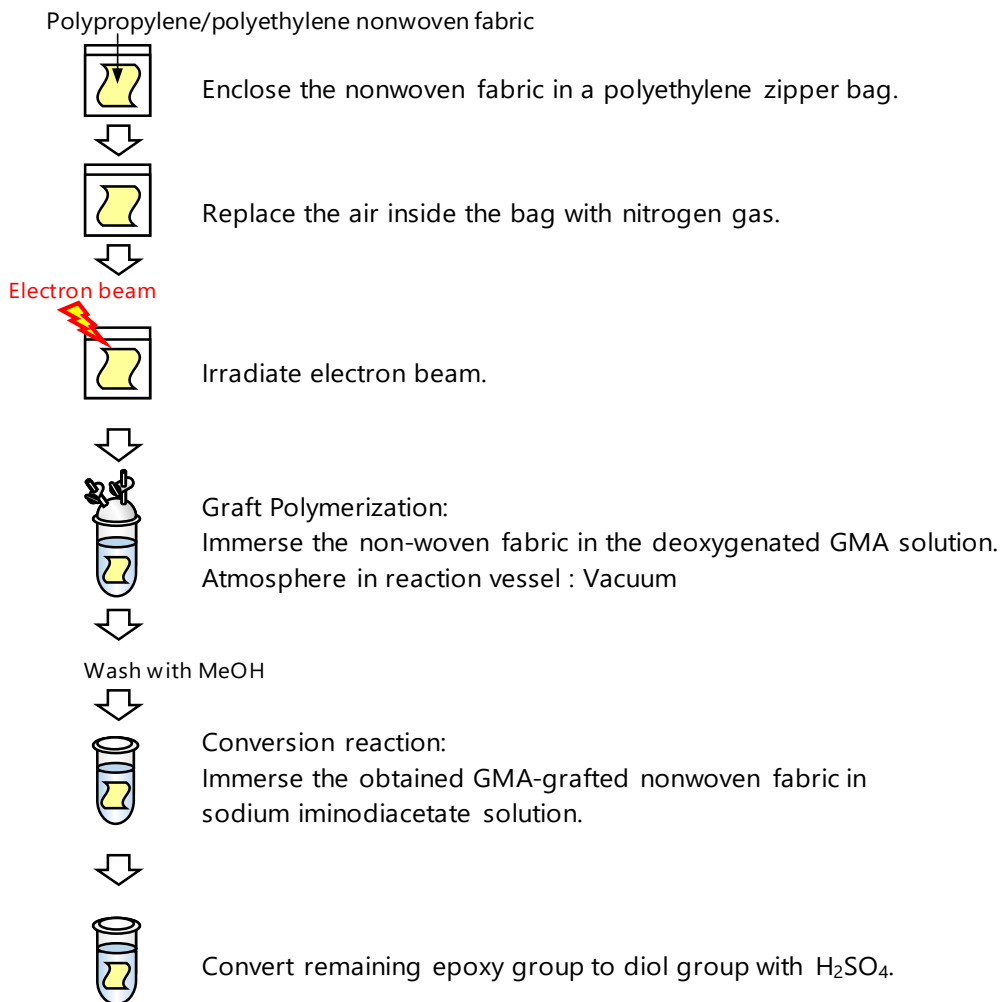


Figure 1-2 Schematic diagram of a lab-scale operation for grafting of GMA onto a nonwoven fabric by radiation graft polymerization and subsequent introducing iminodiacetic acid groups.

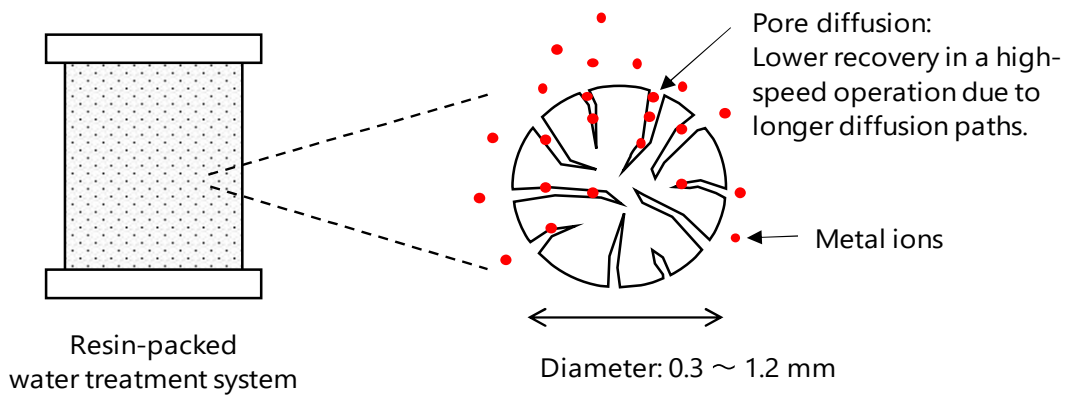


Figure 1-3 Illustration of metal ions adsorption by conventional granular type resin.

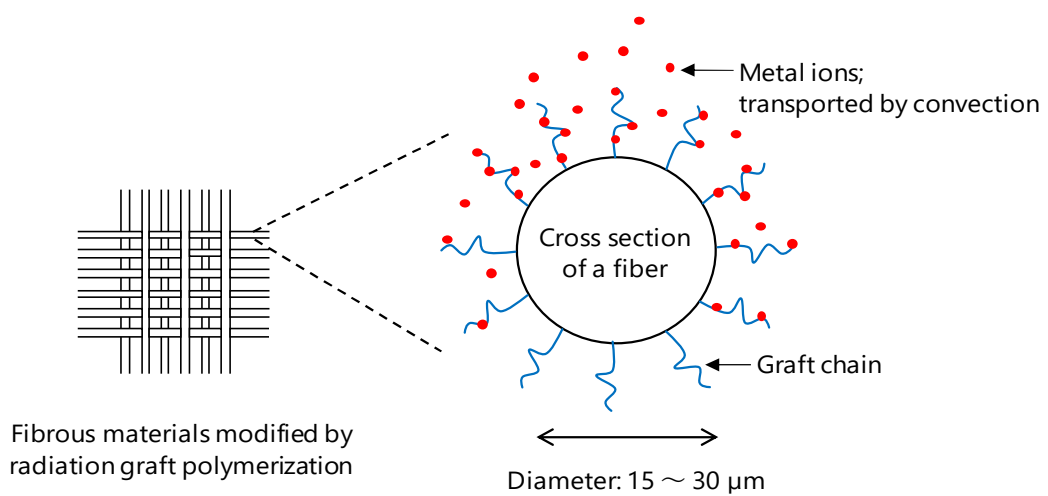


Figure 1-4 Illustration of metal ions adsorption using fibrous type absorbent synthesized by radiation graft polymerization.

3 レアメタルと放射線グラフト吸着材

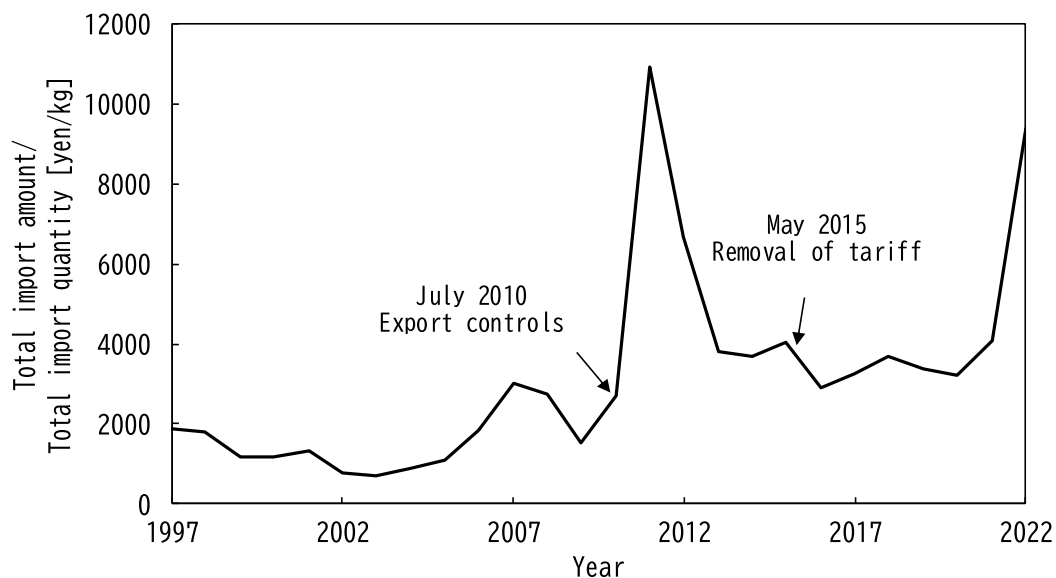
3-1 レアメタルとは

レアメタルは、産出量が少ない、もしくは抽出が難しい希少な金属のうち、工業需要があり安定供給の確保が重要であるものとして、現在 34 鉱種³¹⁾が対象となっており、そのうちレアアース(希土類元素)を 1 鉱種(17 元素)としている。用途としては、合金、触媒及び永久磁石等に幅広く用いられている。例えば、合金であるステンレスは、鉄にレアメタルのクロムを混ぜることで錆に対する耐食性を向上させている³²⁾。また、白金やパラジウムが示す触媒作用は、自動車の排ガス中の有害物質の除去に利用されている³³⁾。他にも、希土類元素であるネオジム及びジスプロシウムは永久磁石に使用されており、次世代自動車の製造には必要不可欠である³⁴⁾。

3-2 レアアース

3-2-1 レアアース資源について

レアアース(希土類元素)は世界中の地殻に低濃度ながら存在しているが、高品位なレアアース鉱石は地域的偏在性があり、埋蔵量³⁵⁾としては首位が中国(37%)、次いでベトナム(18%)、ブラジル(18%)、ロシア(18%)の順である。生産量³⁵⁾としては首位が中国(60%)、次いで米国(15%)、ミャンマー(9%)の順であり、埋蔵量と生産量が一致していない理由は、経済的な生産拠点も地域的な偏りがあるためである。通常、レアアースは主目的として精錬する金属の副産物として生産されており、採掘や精錬に伴いウランやトリウム等の放射性廃棄物が発生するため、環境規制が厳しい日本が海外から鉱石を輸入し、精錬することは不可能である。したがって、日本はレアアースを 100%海外から輸入しているが、そのうちの 6 割を中国に依存している³⁶⁾。環境的な制限や有害物質の処理にかかる費用を考慮すると、低コストで生産される中国のレアアースに対して各国が一極集中的に依存しており、資源確保の観点ではリスクが大きい。加えて、中国の輸出政策による価格変動が大きく(Figure 1-5)、安定的な供給先の確保が課題である。



出典：財務省貿易統計より作成
(2022年は11月までの累計)

Figure 1-5 Changes in import prices [total import amount/total import quantity] of scandium and yttrium (regardless of whether they are mixed or alloyed with each other).

3-2-2 レアアースのリサイクルについて

内需のほぼすべて輸入に頼る日本では、国内に存在する限られた資源を有効に利用するため、工程内及び市中リサイクルの推進が重要な課題である。現状では市中の使用済み製品からのレアアースの回収はコストがかかることから日本ではほとんど行われていないが、ネオジム磁石の製造工程で発生した屑からのリサイクルとして次のような技術が開発されている³⁷⁾。

- 1) 加工時に発生する切断スクラップ、アルミコーティング品スクラップ及びニッケルメッキ品スクラップ等の固形スクラップ(発生量 5 %)については、アルゴンガス雰囲気中高周波溶解技術によりスクラップのみからなる母合金を製造し、ネオジム焼結磁石用合金の溶製時に添加している(リサイクル率 95 %以上)。
- 2) 研削加工時に発生する粉末状のスクラップ等(発生量 20~30 %)については、酸溶解後、フッ化物化・酸化物化し、最終的には電解工程を経て希土類金属に

リサイクルされている(リサイクル率 90 %以上)。

しかし、国内でリサイクルした場合、鉱石から精錬された生産品よりもコストが高くなるため、中国で処理が行われている。

3-2-3 将来のレアアース需要について

環境問題への関心が世界的に強まる傾向にある中、2020 年 10 月、日本政府は 2050 年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする脱炭素化社会の実現を目指すことを宣言した。脱炭素化の実現に向けては、電力分野において再生可能エネルギーへの転換が求められている。再生可能エネルギーの有力な発電方法の一つである風力発電機には永久磁石が使用されており、永久磁石の製造にはレアアースが必要不可欠である。また、今後は従来のガソリン車に代わり、排気ガスとして二酸化炭素を排出しない電気自動車や水素自動車等の次世代自動車の普及が見込まれている。次世代自動車の製造には従来のガソリン車よりも大量のレアアースが使用されるため、需要の増加が見込まれており、金属資源の確保はますます重要な課題となっている。

3-3 放射線グラフト吸着材によるレアメタル採取へのアプローチについて

使用済み製品(都市鉱山)や工程スクラップとは異なる資源として海水や温泉等の環境水が注目されている。

海水には様々なレアメタルが溶け込んでおり、かなり低濃度ではあるが総資源量としては陸上の鉱物よりもはるかに多いと言われている³⁸⁾。日本では海水からウランを採取する実証実験が行われ、この時放射線グラフト重合により作製した吸着材が使用された。基材としてポリエチレン繊維を使用し、ウランに親和性があるアミドオキシム基を導入した布状吸着材を用いて、海水から 1 kg のウランを採取した。しかし、玉田ら³⁹⁾によると、このシステムによる採取コストはウラン 1 kg あたり 5~10 万円と試算され、鉱物由来のウランと比較してコストが見合うものではなかった。その後改良が重ねられ、吸着材の形状をモール状にし、より温暖な海域で海洋試験を行った結果、到達可能性の高いコストは、ウラン 1 kg あたり 2 万 5 千円との試算であった³⁹⁾。

ここまでコストダウンすると、2022 年 10 月現在のウランの価格(1 万 6 千円/kg)と

同水準となった。

また、草津温泉からのスカンジウム採取の実証実験が Kasai ら⁴⁰⁾により報告されている。草津温泉は日本一の湧出量を誇る酸性度の高い温泉で、希少な金属が低濃度に溶存しており、放射線グラフト重合によりスカンジウムに対して親和性の高いリン酸基が導入された吸着材を湯川(地域の温泉排水が合流する一級河川)及び万代鉱源泉が湧出するゆりかご橋付近に浸漬した結果、95 %以上の回収率でスカンジウムを採取可能であり、湯川では吸着材 1 kg に対してスカンジウム 0.2 g、ゆりかご橋では 23 時間で 1.5 g と高い吸着特性を示した⁴⁰⁾。

3-4 放射線グラフト吸着材に求められること

放射線グラフト重合により合成した繊維状吸着材のメリットは、高容量・高速処理・低濃度のイオンでも高い回収率を示すことであるが、吸着材の製作コストが高くなってしまふデメリットがある。玉田ら³⁹⁾によると、海水からウラン 1 kg を採取する際のコストの内訳として、吸着材作製工程 69 %、ウラン捕集工程 29 %、溶離精製工程 2 % であると示しており、製作工程のコストのうち試薬物品費が 82 %を占めると言及している。

製作コストを下げるためには、試薬使用量の低減や官能基導入量を向上させる必要があるが、他の方法としては、ターゲットイオンに対する選択性を向上させ、回収量を増加させることが考えられる。例えば、アミドオキシム型吸着材は、ウランの他にも海水中に大量に存在する競合イオン(鉄、アルミニウム及びマグネシウム等)を同時に吸着すると考えられる。同様に、リン酸型吸着材についても、温泉水中に存在する鉄イオンを分離して回収することは困難であったと考えられる。仮に、大量の競合イオンが存在していても、ターゲットイオンを選択的に回収できれば採算が取れるようになる可能性がある。一般的に、吸着材の選択性の順位は使用環境中の共存イオンや pH 等により変化することが多く、それぞれの用途における最適な吸着リガンドの選択は、原理のみならず技術者の経験に依存している面もある。したがって、選択性に効果のある要因についての知見を集め、ターゲットイオンに対してより選択性のある高性能な吸着材を作ることが重要である。

4 有害重金属と放射線グラフト重合

4-1 クロムを含む廃液処理方法について⁴¹⁾

クロム化合物は一般的に三価と六価で存在する。このうち三価クロム(Cr(III))は生物にとって必須微量元素であるが、六価クロム(Cr(VI))には発がん性がある。Cr(VI)の主な排出源はメッキ・被膜工場、鉍山、ステンレス鋼製造工場、電子部品製造工場等が挙げられる。高濃度な Cr(VI)を含む廃水や、メッキ洗浄時に発生する洗浄水等に含有する低濃度の Cr(VI)廃水をそのまま放流することはできず、基準値以下に低減するための処理が必要である。一般的には次のような処理が施される。

Cr(III)を含む廃水は他の重金属と同様にアルカリにより水酸化物を生成し、沈殿物(スラッジ)として除去する方法が用いられるが、Cr(VI)は水酸化物を形成しないことから、はじめに Cr(III)に還元する必要がある、還元槽→中和槽→凝集槽→沈殿槽の順で処理される。Cr(VI)を Cr(III)にする還元剤には、一般的に亜硫酸塩や鉄塩が用いられる。亜硫酸塩による還元反応は酸性条件下で行われ、pH と ORP(酸化還元電位)を調整しながら行う必要がある。一方、鉄塩による還元法は pH が弱酸性～強アルカリでも還元が可能であるが、鉄由来の固形物が大量に発生することや、ORP 計による制御ができない等の欠点がある。Cr(III)へ還元した後は、アルカリ試剤を用いて沈殿化させ、生成する凝集物は埋め立て処分されている。

イオン交換樹脂や活性炭による吸着処理も行われており、これらは固形物として処理した後処理として用いられる他、クロムを有価物として回収するための方法として利用されている。しかし、これらの方法はコストがかかり、いずれにしても還元や回収の工程では大量の薬品が使用されている。

4-2 クロムの需給及びリサイクル状況について

クロム鉍石の主要な産出国⁴²⁾は南アフリカ(49%)、カザフスタン(19%)及びインド(12%)であるが、生産国の労働争議、電力不足等の問題に備えて日本では国家備蓄を行っており、供給リスクを注視する必要がある金属として認識されている。

国内でのリサイクル状況について、ステンレス協会の調べ⁴³⁾では、ステンレス鋼の約60%がリサイクルスクラップを使用しており、ステンレス鋼スクラップからのリサイクル

システムは比較的高いリサイクル率を示している。他分野として、非鉄合金(スーパーアロイ)におけるリサイクルは、経済性がないことや効率的なリサイクル技術がないことで、数量としてどのくらいのクロムがリサイクルされているかは不明である。また、メッキ分野では廃液 2500 トンのうち 500 トンがリサイクルされており、リサイクル率はあまり高くない³⁴⁾。

4-3 放射線グラフト重合吸着材を用いたクロム回収へのアプローチ

クロム廃水を処理した後のスラッジは埋め立て処理されているが、スラッジとして廃棄しているクロムをリサイクルできれば、環境保全に貢献できる。これまでに放射線グラフト重合を用いたクロム用の吸着材は以下に示すような事例がある。

N. A. El-Kelesh ら⁴⁴⁾は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びアクリロニトリルを廃セルロース繊維に共重合後アミドオキシム化し、水溶液中のシアン及び Cr(VI)を除去可能な吸着材を開発した。CC. Li ら⁴⁵⁾はセルロースマイクロスフェア(CMS)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、pH 3~6の範囲で Cr(VI)を吸着可能な吸着材を開発した。他にも、C. Kavaklı ら⁴⁶⁾は、ポリエチレン/ポリプロピレン製不織布にメタクリル酸グリシジル(GMA)をグラフト重合した後、開環反応によりエチレンジアミンを導入し、酸性条件下で高容量に Cr(VI)を吸着可能な吸着材を開発している。

以上のように、放射線グラフト重合は、多種多様な基材並びにモノマー及び官能基を用いることができ、Cr(VI)を回収するための吸着材を作成する有望なツールとして検討されている。これらの方法はスラッジを発生することなく Cr(VI)を回収可能で、市販の樹脂吸着剤と同様に酸やアルカリを用いてクロム溶液として回収できる。

5 本論文の目的及び各章の要旨

本論文では、鉱物資源の供給不安と産業排水による環境汚染について、「放射線グラフト重合」により作製した吸着材を用いてレアメタルや有害重金属を「吸着」することで解決することを目的としている。

第 2 章：放射線グラフト重合により合成した繊維状吸着材の鉄共存下におけるスカンジウム親和性の評価

放射線グラフト重合により、不織布を基材に用いたリン酸型グラフト吸着材を 2 種類作製し、温泉水からのスカンジウム採取を想定して鉄が共存する酸性水溶液中におけるスカンジウムに対する親和性を評価した。1 つはメタクリル酸グリシジルを足場グラフト鎖として導入し、これにリン酸基を開環反応により導入することで得た(GMA-gP)。もう 1 つは、ビニル基とリン酸基の両方を含有するモノマーが 2 種類ブレンドされたリン酸基含有モノマー溶液を用いてグラフト重合することで得た(HMA-g)。官能基をリン酸基として選定するにあたり、天然のリン鉱石中にスカンジウムが高濃度に含まれることに着目し、リン酸基とスカンジウムに親和性があると考え、放射線グラフト重合により不織布にスカンジウム吸着機能を導入した点がこれらの吸着材の特色である。スカンジウム及び鉄の混合水溶液を用いた吸着試験の結果、GMA-gP はスカンジウムよりも鉄に対する選択性が高く、HMA-g は鉄よりもスカンジウムに対する選択性が高いことがわかった。スカンジウムへの親和性の違いは、リン酸含有モノマーのジエステル構造が架橋し、スカンジウムの吸着に適した鑄型構造を形成したためと考えられ、今後の材料設計に有益な情報を見出した点に本研究のオリジナリティがある。

第 3 章：放射線グラフト重合による繊維状 3 価及び 6 価クロム分離吸着材の開発

本研究では、高速で通液が可能な不織布を基材に用い、クロムを価数別に分離吸着可能な 3 種類のグラフト吸着材を合成した。吸着材を、クロムを含む水溶液に浸漬するバッチ試験及び実用的なカラム吸着試験により、アミドオキシム型及びイミノ二酢酸型吸着材は pH 5 において Cr(III)に対し、第四級アンモニウム型吸着材は pH 5 において Cr(VI)に対する吸着特性を示した。3 種類の吸着材を用いることで化学薬品を用

いずにクロムを価数別に吸着でき、スラッジも発生せず、吸着材自体の取り扱いが容易であった。また、Cr(VI)の再資源化を想定し、第四級アンモニウム吸着材に吸着したCr(VI)を硝酸により溶離し、濃縮液として回収した。放射線グラフト重合により環境に配慮した高性能な吸着材を開発し、従来の Cr(VI)廃水の処理方法における課題への対処方法を提案した。

第 4 章：繊維状アミドオキシム型グラフト吸着材を用いた 6 価クロムの吸着及び還元に関する研究

本研究では、有害な Cr(VI)を害の少ない Cr(III)に還元するための安全で簡単なプロセス及びその評価方法を提案した。

基材として不織布を用い、放射線グラフト重合によりクロムに対して親和性を有するアミドオキシム型吸着材を合成し、X 線吸収微細構造(XAFS)のリアルタイム測定により吸着材中に吸着した Cr(VI)の原子価状態の経時変化を調べた。

まず、FT-IR により、酸性の Cr(VI)水溶液中に浸漬したアミドオキシム型吸着材を測定したところ、アミド基が Cr(VI)により酸化されてニトロ基に変換されたことが示唆された。また、XAFS のリアルタイム測定により、Cr(VI)が吸着プロセスの比較的早期の段階で Cr(III)に還元され、続いてアミドオキシム基及びクロムの結合状態が徐々に変化していくことがわかった。Cr(III)とリガンドとの結合状態が安定化するまでには 10 時間以上かかったが、本法は、従来の凝集沈殿法よりも安全かつ簡単に Cr(VI)を含む廃液を処理でき、実用的な排水処理技術の開発に貢献できることが期待された。なお、還元剤として固体高分子を使用した例はほとんどなく、クロムの価数を判別可能な方法として XAFS が有効であるが、基本的には無機化合物を測定するものであって、固体吸着材中のクロムの価数を判別した例はほとんどなかった。XAFS 法により、アミドオキシム型吸着材に吸着した Cr(VI)の Cr(III)への還元に必要な時間及び局所構造の経時変化をリアルタイムで観察し、吸着材中で安定化するまでの時間軸を評価した点は本研究のオリジナリティである。

6 参考文献

- 1) 宮下 晋吉, Röntgen と X 線の発見, *日本物理学会誌*, **51**, (4) (1996).
- 2) 原子力基本法, 昭和 30 年 12 月 19 日, 法律第 186 号 (1955).
- 3) 核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律, 昭和 32 年 6 月 10 日, 法律第 166 号 (1957).
- 4) 放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律, 昭和 32 年 6 月 10 日, 法律第 167 号 (1957).
- 5) 細瀧 和成, 放射線滅菌の現状と展望 2.医療用具, *RADIOISOTOPES*, **46**, 859–877 (1997).
- 6) 古田 雅一, 放射線滅菌の現状と展望 6.包装材料, *RADIOISOTOPES*, **47**, 264–280 (1998).
- 7) 坂本 稔, 考古学と炭素 14 年代法, *放射線と産業*, **123**, 46–51 (2009).
- 8) 中西 俊雄, 犯罪捜査における放射光利用, *高分子*, **53**, 80, (2004).
- 9) 森本 亮, 住宅用火災警報器の変遷, *電気学会誌*, **132**, 558–561 (2012).
- 10) 丹宗 紫郎, 岡本 次郎, 石垣 功, 須郷 高信, 村田 和雄, 放射線前照射法によるグラフト膜について, *湯浅時報*, **54**, 57–62 (1983).
- 11) M. Yoshida, M. Asano, T. Suwa, N. Reber, R. Spohr, and R. Katakai, *Adv. Mater.*, **9**, 757–758 (1997).
- 12) N. H. Mohamed, M. Tamada, Y. Ueki, and N. Seko, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2891–2895 (2013).
- 13) N. Mizote, A. Katakai, M. Tamada, and H. Matsuoka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 2825–2830 (2010).
- 14) P. A. Kavaklı, C. Kavalı, N. Seko, M. Tamada, and O. Güven, *Radiat. Phys. Chem.*, **127**, 13–20 (2016).
- 15) K. IKEDA, D. UMENO, K. Saito, T. Kikuchi, K. Ando, T. Sugo, *J. Ion Exchange*, **22**, 81–86 (2011).
- 16) M. Tamada, Y. Ueki, N. Seko, T. Takeda, and S. Kawano, *Rad. Phys. Chem.*, **81**, 971–974 (2012).

- 17) 齊藤 恭一, 須郷 高信, 「グラフト重合のおいしいレシピ」, 丸善出版 (2008) pp. 6-7.
- 18) N. Seko, N. T. Y. Ninh and M. Tamada, *Rad. Phys. Chem.*, **79**, 22-26 (2010).
- 19) Dargaville, T.R.; George, G.A.; Hill, D.J.; Whittaker, A.K., *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1355-1376 (2003).
- 20) J. Chen, M. Asano, Y. Maekawa, M. Yoshida, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **46**, 5559-5567 (2008).
- 21) J. Chen, M. Asano, T. Yamaki M, Yoshida, *J. Membr. Sci.*, **256**, 38-45 (2005).
- 22) J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida, *J. Membr. Sci.*, **269**, 194-204 (2006).
- 23) J. Chen, U. Septiani, M. Asano, Y. Maekawa, H. Kubota, M. Yoshida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1966-1972 (2007).
- 24) J. Chen, Y. Maekawa, M. Asano, M. Yoshida, *Polymer* **48**, 6002-6009 (2007).
- 25) T. Saito, S. Brown, S. Chatterjee, J. Kim, C. Tsouris, R. T. Mayes, L. Kuo, Y. Oyola, C. Hanke, S. Dai, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 14674-14681 (2014).
- 26) X. Liu, H. Liu, H. Ma, C. Cao, M. Yu, Z. Wang, B. Deng, M. Wang, J. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 15089-15095 (2012).
- 27) S. Biniak, M. Pakuła, G. S. Szymański, A. Swiatkowski, *Langmuir*, **15**, 6117-6122 (1999).
- 28) Q. Li, Y. Qian, H. Cui, Q. Zhang, R. Tang, J. Zhai, *Chem. Eng. J.*, **173**, 715-721 (2011).
- 29) J. Zhao, X. Zhang, X. He, M. Xiao, W. Zhang, C. Lu, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 14703-14711 (2015).
- 30) S. H. Huang, D. H. Chen, *J. Hazard. Mater.*, **163**, 174-179 (2009).
- 31) 経済産業省, 新国際資源戦略, pp. 9 (2020.3).
- 32) 橋本 政哲, ステンレス, 丸善出版 (2011) pp. 184-185.
- 33) 上松 敬禧, 中村 潤児, 内藤 周式, 三浦 弘, 工藤 昭彦, 触媒化学, 朝倉書店 (2004) pp. 148.
- 34) 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成, エヌ・ティー・エス (2007) pp. 220-221,

446-448.

- 35) U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2022, pp. 135 (2022).
- 36) JOGMEC, 鉱物資源マテリアルフロー2021 7.レアアース(REE), pp. 2 (2021).
- 37) 経済産業省, 希少性資源の 3R システム化に資する技術動向調査, pp. 57-58, 131 (2006).
- 38) 瀬古 典明, 海から金属資源を回収する技術の現状と漁業との共生の可能性, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **63**, 221-225 (2009).
- 39) 玉田 正男、瀬古 典明、笠井 昇、清水 隆夫、モール状捕集システムによる海水ウラン捕集のコスト試算、*日本原子力学会和文論文誌*, **5**, (4), 358-363 (2006).
- 40) N. Kasai, N. Seko, M. Tamada and E. Ichikawa, *JAEA Takasaki Annual Report 2005*, **46** (2007).
- 41) オルガノ(株)開発センター, トコトンやさしい水処理の本, 日刊工業新聞社 (2009) pp. 116-117.
- 42) JOGMEC, 鉱物資源マテリアルフロー2020 10.クロム(Cr), pp. 1 (2020).
- 43) ステンレス協会ホームページ, <https://www.jssa.gr.jp/contents/> (2022年10月18日現在).
- 44) N. A. El-Kelesh, S. E. Abd Elaal, A. Hashem, H. H. Sokker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 1336-1343 (2007).
- 45) CC. Li, Y. Zhang, J. Peng, H. Wu, J. Li, M. Zhai, *Rad. Phys. Chem.*, **81**, 967-970 (2012).
- 46) C. Kavaklı, M. Barsbay, S. Tilki, O. Güven, P. A. Kavaklı, *Water Air Soil Pollut.*, **227**, 473 (2016).

第 2 章 放射線グラフト重合により合成した繊維状吸着材の鉄共存下におけるスカンジウム吸着親和性の評価

1 緒言

希土類元素(レアアース)は、31 鉱種あるレアメタルのうちの 1 鉱種(17 元素)である。磁石、触媒及び電池等に利用されており、最終的な用途としては電気自動車や家電、医療用画像診断装置等、多岐に渡り、私たちの生活には欠かせない金属である。

しかし、レアアースの原料となる鉱物には放射性元素であるトリウムやウランが多く含まれており、これらを鉱滓として扱う後処理に多額の費用と環境負荷がかかるため、主目的で掘削した金属の副産物として生産供給されている。そのため、鉱物資源及び生産自体が地域的に偏在している元素が多いことが特徴である。2019 年時点でのレアアースの埋蔵量及び鉱石生産量 1 位は中国であり^{1, 2)}、政治的情勢により供給が不安定になるケースがたびたび見受けられている。日本は 100 %近くを海外からの輸入に依存しているため、レアアースの調達リスクの低減は重要な課題である。

レアアースのひとつであるスカンジウムは、燃料電池のセパレータの添加剤として今後需要の増加が見込まれている元素で、地殻中に低濃度ではあるが広く分布しているため、水質が強酸性である群馬県の草津温泉には微量ながら溶存している(1 t あたり 17 mg 程度³⁾)。2006 年に笠井ら³⁾により、放射線グラフト重合によりリン酸基を導入した繊維状吸着材を用いて、温泉水中からスカンジウムを採取したことが報告された。スカンジウムはリン鉱石中に多く含まれていることが報告されていることから⁴⁾、リン酸基とスカンジウムに親和性があると考えられリン酸基が選択された。その後、2010 年に Seko ら⁵⁾により、草津温泉からパイロットスケールでスカンジウムを採取したことが報告された。しかし、温泉水中にはスカンジウムだけではなく様々な金属イオンが溶け込んでいる。スカンジウムは、水中では 3 価の陽イオンであるが、鉄も同じ 3 価の陽イオンである。これらをグラフト吸着材により選択的に分離することは容易ではないが、スカンジウムの回収効率を上げるためには必須になる。そこで、本研究では、温泉水からスカンジウムを選択的に採取するため、2 種類の放射線グラフト吸着材を合成した。放射線グラフト重合により吸着材を作製するためには、ビニル基を持つ反

応性モノマー及び目的の金属イオンと親和性がある官能基の導入が必要である。本研究において作製した 2 種類の吸着材のうち、1 つはグラフト重合に必須なビニル基と吸着官能基の導入が容易なエポキシ基を有するメタクリル酸グリシジルを、空隙率が高く水を高速処理可能な不織布にグラフト重合し、その後エポキシ基にリン酸を導入する汎用的な方法により得た。もう 1 つは、産業化を視野に入れ、ビニル基と吸着官能基の双方を備え持つ 2-ヒドロキシルメタクリル酸リン酸モノエステル及びジエステルが 1 : 1 で配合されたリン酸基含有ビニルモノマーを不織布にグラフト重合することにより、1 段階でリン酸を導入する方法により得た。得られた各吸着材について、温泉水中に必ず共存する鉄からスカンジウムを選択的に採取可能か評価するため、鉄共存下におけるスカンジウムの吸着試験を実施し、その親和性を評価した。

2 実験

2-1 基材及び試薬

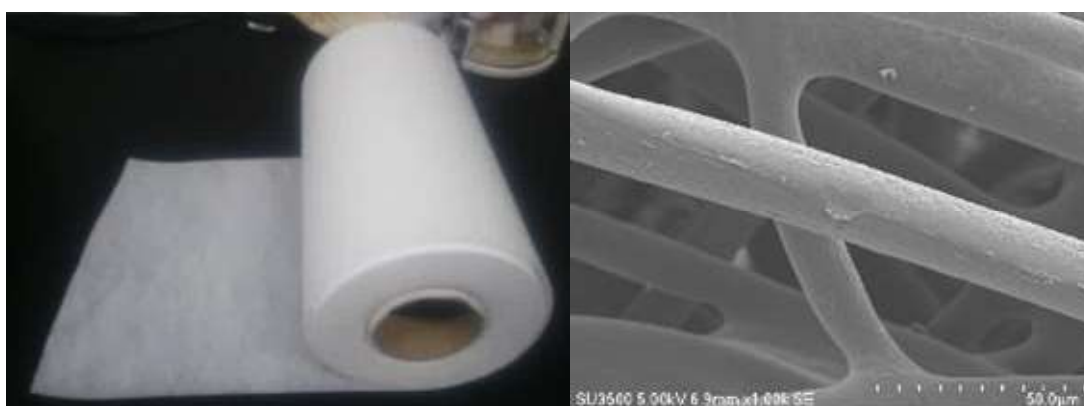
2-1-1 基材

高分子基材として、繊維径 13 μm のポリプロピレンを芯、ポリエチレンを鞘とした芯鞘構造の繊維からなる厚さ 0.1 mm の不織布 (EX02、倉敷繊維加工製) を使用した。使用した不織布の写真及び走査電子顕微鏡による二次電子像を Figure 2-1 に示した。

2-1-2 試薬

反応性モノマーとして、メタクリル酸グリシジル (GMA) (東京化成工業製)、リン酸モノマー (HMA) (2-ヒドロキシルメタクリル酸リン酸モノエステル: 2-ヒドロキシルメタクリル酸リン酸ジエステル = 1 : 1、共栄社化学製) を使用した。乳化剤として Tween 20 (関東化学製) を使用した。転化反応にはリン酸 (98 %、和光純薬工業製) を使用した。グラフト重合後の残留モノマー及びホモポリマーの洗浄にはメタノール (太陽化学製) を使用した。吸着試験及び元素濃度測定にはスカンジウム標準原液 (1000 mg/L、関東化学製) 及び鉄標準原液 (1000 mg/L、関東化学製) を使用した。吸着試験の際の pH の調整には硝酸 (Ultrapur-100、関東化学製) を使用した。

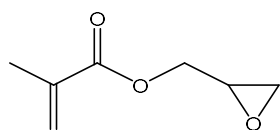
GMA 及び HMA の化学式を Figure 2-2 に示した。



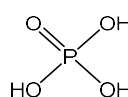
(a) Nonwoven fabric roll

(b) Secondary electron image of the fabric

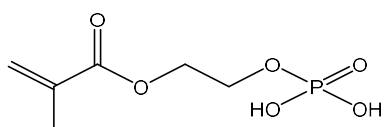
Figure 2-1 (a) Photograph of the nonwoven fabric roll and (b) SEM image of the fabric used in this study.



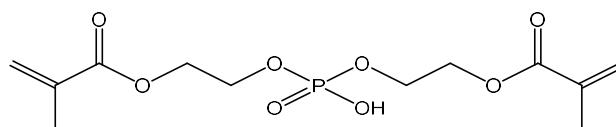
Glycidyl Methacrylate
(GMA)



Phosphoric acid



Phosphoric acid 2-hydroxyethyl
methacrylate monoester



Phosphoric acid 2-hydroxyethyl
methacrylate diester
(HMA)

Figure 2-2 Chemical structure of monomers and reagents used in this study.

2-2 評価装置

- 1) 赤外分光光度計 (FT-IR) : Spectrum One パーキンエルマー製
- 2) 熱分析装置 (TG/DTA) : TG-DTA 6200 セイコーインスツルメント製
- 3) 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) : Optima 4300DV パーキンエルマー製

2-3 吸着材の合成

スカンジウムはリン鉱石中に含有されていることが多く、リン酸基と親和性があると考えられたため、機能化工程で導入する官能基としてリン酸基を選定し、リン酸基を導入した吸着材を 2 種類 (GMA-gP 及び HMA-g) 合成した。

2-3-1 GMA-gP の合成

2-1-1 の基材を所定の大きさに切りだした後、重量を測定し、ポリエチレン製のジップ付袋に入れ、袋内部の空気を窒素置換して密封した。電子線照射は、国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のコッククロフト・ワルトン型電子加速器を用い、2 MeV、3 mA の条件で、総吸収線量が 20 kGy となるように実施した。照射時及び照射後のラジカルの失活を抑制するため、ドライアイス冷却下 (-79 °C) で電子線照射を行った。電子線照射した不織布をコック付きガラス製アンプルに入れ、コックを通じてアンプル内部を脱気し、真空状態にした。GMA、Tween20 及び精製水が重量比で 5 : 0.5 : 94.5 になるように調製したモノマー溶液を、ホモジナイザーを用いて 5 min 乳化し、乳化したモノマー溶液を窒素ガスで 1 h バブリングして脱酸素化した。このモノマー溶液を、コックを通じてアンプル内に移送し、照射した不織布がモノマー溶液に浸かるように接触させ、40 °C の恒温水槽中で 1 h 反応させた。反応後、アンプルを恒温水槽から取り出し、コックを開けて反応を止め、不織布から残留モノマーとホモポリマーを除去するためメタノールで洗浄した。洗浄後、40 °C に設定した真空乾燥機で不織布を乾燥し、乾燥後の重量を測定し、モノマーの付与率をグラフト率として式(2-1)に従い算出した。

$$\text{グラフト率 (\%)} = 100\{(W_1 - W_0)/W_0\} \quad (2-1)$$

ここで、 W_0 はグラフト重合前の不織布の重量、 W_1 はグラフト重合後の不織布の重量であり、グラフト率はグラフト重合前後の重量増率により算出した。

次いで、GMA がグラフトされた不織布を 98 %リン酸に浸漬し、80 °C に設定した恒温水槽中で 1 h 反応させた後、精製水で洗浄した。得られた吸着材を GMA-gP とする。洗浄後、40 °C に設定した真空乾燥機で GMA-gP 不織布を乾燥し、乾燥後の重量を測定し、エポキシ基へのリン酸導入率を転化率として式(2-2)に従い算出した。

$$\text{転化率 (\%)} = 100 \{142(W_2 - W_0)/(W_1 - W_0) - 160\}/80 \quad (2-2)$$

ここで、 W_0 はグラフト重合前の不織布の重量、 W_1 はグラフト重合後の不織布の重量、 W_2 は転化反応後の不織布の重量であり、142、160 及び 80 はそれぞれ GMA、(GMA+H₂O) 及び(リン酸 - H₂O)の分子量である。

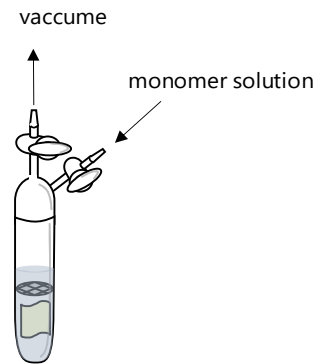
また、吸着材中のリン酸基の導入量をリン酸基密度として式(2-3)に従い算出した。

$$\text{リン酸基密度 (mmol/g)} = \text{転化率}/100(W_1 - W_0)/142/W_2 \quad (2-3)$$

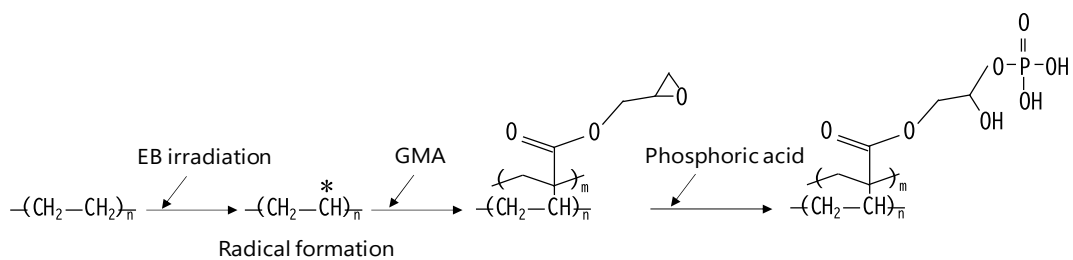
ここで、 W_0 はグラフト重合前の不織布の重量、 W_1 はグラフト重合後の不織布の重量、 W_2 は転化反応後の不織布の重量であり、142 は GMA の分子量である。

なお、GMA-gP の合成スキーム及び化学反応のスキームを Scheme 2-1 及び Scheme 2-2 にそれぞれ示した。

Nonwoven fabric
 |
 Put into polyethylene zipper bag and sealed.
 |
 Replaced the internal air of the bag to nitrogen gas.
 |
 Irradiated electron beam (Dose: 20 kGy).
 |
 Put the irradiated fabric into the glass ampoule with cocks.
 |
 Vacuumed inside of the ampoule.
 |
 Transferred the deoxygenated monomer solution (GMA : Tween20 : water = 5 : 0.5 : 94.5) into the ampoule.
 |
 Reacted at 40 °C for 1 hour.
 |
 Washed with methanol and dried.
 |
 Put the grafted fabric into 98 % phosphoric acid.
 |
 Reacted at 80 °C for 1 hour.
 |
 Washed with water.



Scheme 2-1 Schematic diagram of a lab-scale operation for grafting of GMA onto a nonwoven fabric by radiation graft polymerization and subsequent introducing phosphoric acid groups.



Scheme 2-2 Scheme of chemical reaction of synthesis of GMA-gP.

2-3-2 HMA-g の合成

2-1-1 の基材を所定の大きさに切り出した後、重量を測定し、ポリエチレン製のジップ付袋に入れ、袋内部の空気を窒素置換して密封した。総吸収線量が 20 kGy となるように、2-3-1 と同様の方法によりドライアイス冷却下で電子線を照射した。電子線照射した不織布はガラス製コック付きアンプルに入れ、アンプル内部を脱気して真空状態にした。モノマー溶液は、HMA 及び精製水の重量比が 20 : 80 となるように調製し、あらかじめ窒素ガスで 30 min バブリングして脱酸素化したモノマー溶液をアンプル内に移送し、照射した不織布とモノマー溶液を接触させ、60 °C の恒温水槽中で 3 h 反応させた。得られた吸着材を HMA-g とする。その後は 2-3-1 と同様に洗浄・乾燥工程を経て、グラフト率を式(2-1)に従い算出し、リン酸基密度は次の式(2-4)に従い算出した。

$$\text{リン酸基密度 (mmol/g)} = \{(W_1 - W_0)/W_0\}/266 \quad (2-4)$$

ここで、 W_0 はグラフト重合前の不織布の重量、 W_1 はグラフト重合後の不織布の重量、266 は HMA の平均分子量である。

なお、HMA-g の合成スキーム及び化学反応のフロー図を Scheme 2-3 及び Scheme 2-4 にそれぞれ示した。

Nonwoven fabric

Put the nonwoven fabric into polyethylene zipper bag and sealed.

Replaced the internal air of the bag to nitrogen gas.

Irradiated electron beam to nonwoven fabric (Dose: 20 kGy).

Put the irradiated fabric into the glass ampoule with cocks.

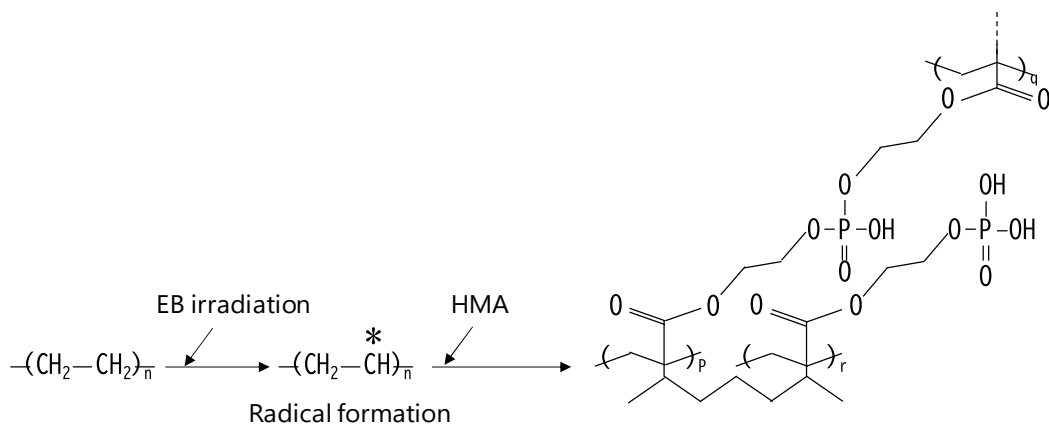
Vacuumed inside of the ampoule.

Transferred the deoxygenated monomer solution (HMA : distilled water = 20 : 80) into the ampoule.

Reacted at 40 °C for 3 hours.

Washed with methanol and dried.

Scheme 2-3 Schematic diagram of a lab-scale operation for grafting of HMA onto a nonwoven fabric by radiation graft polymerization.



Scheme 2-4 Scheme of chemical reaction of synthesis of HMA-g.

2-4 吸着材の物性及び吸着性能評価

2-4-1 赤外吸収スペクトルの測定

吸着材中の官能基の導入有無を赤外吸収スペクトルにより確認するため、FT-IR を用い、ATR アタッチメントを取り付けて測定した。

2-4-2 熱物性の測定

熱重量測定は、TG/DTA を用い、昇温速度 10 °C/min、乾燥状態、窒素雰囲気下にて測定した。

2-4-3 含水率の測定

含水率は、次に定義した式(2-5)に従い算出した。

$$\text{含水率 (\%)} = 100\{(W_w - W_d)/W_d\} \quad (2-5)$$

ここで、 W_w 及び W_d はそれぞれ吸着材の湿潤状態及び乾燥状態の重量である。

2-4-4 バッチ吸着試験

得られた各吸着材の吸着性能は、吸着材を pH 1～3 に調整した Sc(III)及び鉄(Fe(III))を 1 L 中にそれぞれ 0.5 mg 含有する水溶液に浸漬・攪拌するバッチ吸着試験により評価した。スカンジウム標準原液及び鉄標準原液を精製水で希釈し、それぞれ 0.5 mg/L の濃度となるように Sc(III)/Fe(III)混合水溶液を調製した後、小分けにし、少量の硝酸を用いてそれぞれを pH 1、pH 2 及び pH 3 に調整した。pH 調整後の Sc(III)/Fe(III)混合水溶液 50 mL に 10 mg の各吸着材をそれぞれ加え、マグネチックスターラーで 2 h 攪拌した。吸着材を取り出した後の水溶液中の各金属元素濃度は ICP-OES により測定した。また、浸漬前の金属元素濃度を初期濃度として測定した。

測定結果から各 pH における Sc(III)及び Fe(III)の吸着率及び分配係数を式(2-6)及び式(2-7)に従いそれぞれ算出した。

$$\text{吸着率 (\%)} = 100\{(A_1 - A_0)/A_0\} \quad (2-6)$$

分配係数 =

$$\left\{ \text{吸着材中の金属元素濃度 (mg/kg)} \right\} / \left\{ \text{溶液中の残存金属元素濃度 (mg/L)} \right\} \quad (2-7)$$

ここで、 A_0 と A_1 はそれぞれ浸漬前と浸漬後の Sc(III)/Fe(III)混合水溶液中の各金属元素濃度である。また、溶液の比重は 1 として計算した。

なお、バッチ吸着試験の模式図を Figure 2-3 に示した。

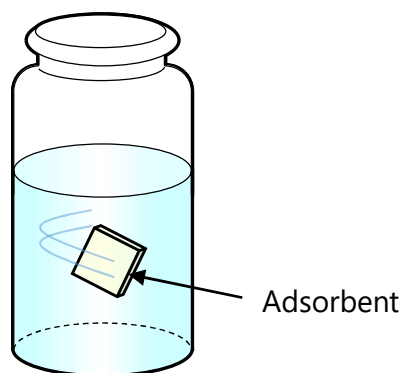


Figure 2-3 Batch mode adsorption test.

2-4-5 カラム吸着試験

カラム吸着試験は吸着材及び水溶液の接触状態がバッチ吸着試験とは異なり、吸着材を筒状のカラムに充填し、連続的に水溶液をポンプ等でカラムに送液する方法であり、一般的な実仕様を想定した方法である。この方法で評価すると、スケールアップした系においても吸着容量を比較的容易に概算することができる。

内径 7 mmφ のカラムに、直径 7 mm の円型に切り抜いた各吸着材を、充填体積が 0.12 cm³ になるようにそれぞれ充填した。充填枚数は GMA-gP は 5 枚、HMA-g は 10 枚であり、あらかじめ重量を測定した。吸着材を充填したカラムの写真を Figure 2-4 に示した。

スカンジウム標準原液及び鉄標準原液を精製水で希釈し、それぞれ 0.5 mg/L の濃度となるように Sc(III)/Fe(III)混合水溶液を調製した後、少量の硝酸を用いて pH 2.9

に調整した。pH を調整した Sc(III)/Fe(III)混合水溶液を、ペリスタリックポンプを用いて空間速度 SV 250 h⁻¹ の速さでカラムに垂直方向に流し、カラムからの溶出液はフラクションコレクターを用いて分画した。あらかじめ小分けしておいた Sc(III)/Fe(III)混合水溶液(カラムに通液させる前の液)及びカラムを通過した水溶液中の各金属元素濃度は、ICP-OES を用いて測定した。

ここで、SV とは、「単位時間あたりにカラムを通過した液量(流速)」及び「カラムに充填した吸着材の体積」の比であり、次に定義する式(2-8)に従い算出した。

なお、カラム吸着試験の一連の流れを Figure 2-5 に示した。

$$SV (h^{-1}) = \left\{ \text{流速 (cm}^3/h) \right\} / \left\{ \text{吸着材の体積 (cm}^3) \right\} \quad (2-8)$$



Figure 2-4 Photograph of the column filled with an adsorbent.

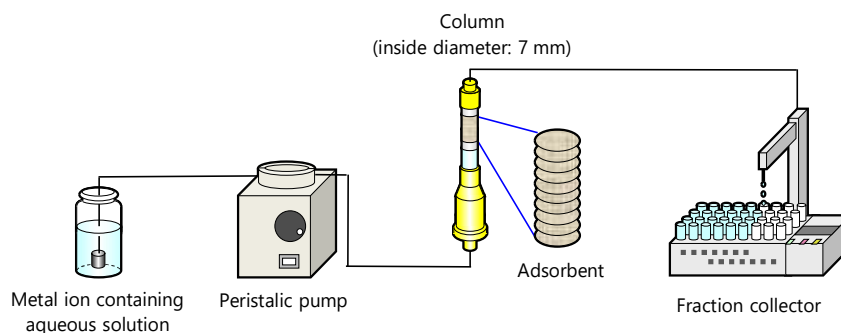


Figure 2-5 Column mode adsorption test.

吸着材が金属イオンを吸着する量(吸着容量)を評価するため、Figure 2-6 に示すような破過曲線を作成した。カラムに通液させる前の水溶液中の金属イオン濃度(初濃度)を C_0 、カラムを通過した後の水溶液中の金属イオン濃度を C とし、縦軸を「 C/C_0 」、横軸を「吸着材に対する通液倍率(BV)」として吸着容量を評価した。飽和吸着容量(吸着しなくなったときの吸着容量)は式(2-9)に従い算出した。

$$\text{飽和吸着容量 (mmol/kg)} = \int_0^{1.0} (C_0 - C) dV/W_g \quad (2-9)$$

ここで、 W_g はカラムに充填したグラフト吸着材の重量である。

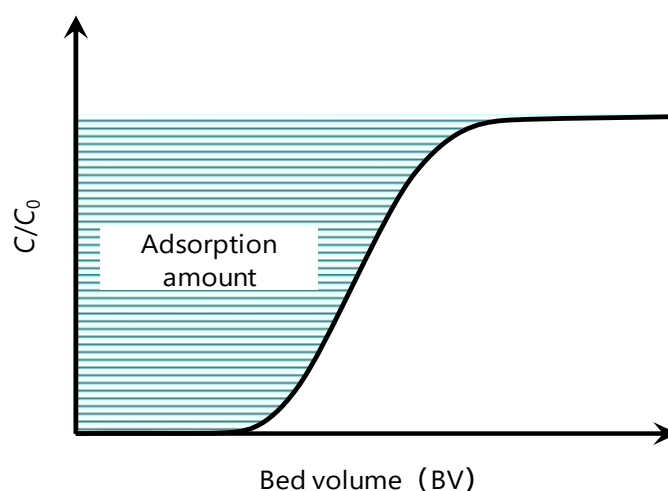


Figure 2-6 Breakthrough curve.

3 結果及び考察

3-1 吸着材の合成

放射線グラフト重合により得られた各吸着材の反応条件とそのグラフト率及び官能基量を Table 2-1 に示した。グラフト率は、式(2-1)に従い算出し、GMA においては反応時間 1 h で 267 %、HMA においては反応時間 3 h で 194 %に到達した。GMA-gP を得るために行ったエポキシ基へのリン酸の転化反応においては、グラフト重合により導入した GMA 中のエポキシ基にリン酸基が一定量付加され、式(2-2)に従い算出した

転化率は 27.7 % であり、式(2-3)に従い算出した官能基量は 1.2 mmol/g であった。また、グラフト重合により直接リン酸基を導入できる HMA-g の官能基量は、式(2-4)に従い算出し、その値は 2.1 mmol/g であった。市販のリン酸型吸着剤であるスミキレート MC970 及びアンバーセップ IRC747UPS の交換容量は、それぞれ 1.3 mmol/g 及び 2.3 mmol/g⁶⁾ であり、得られた吸着材は市販の吸着剤と同等の仕様であった。

Table2-1 Result of chemical modification of GMA-gP and HMA-g.

	GMA-gP	HMA-g
Monomer conc.	5 % GMA	20 % HMA
Solvent	0.5 % Tween 20 94.5 % distilled water	80 % distilled water
Reaction time	1 h	3 h
Reaction temp.	40 °C	60 °C
Degree of grafting	267%	194%
Phosphate group density	1.2 mmol/g	2.1 mmol/g

3-2 吸着材の物性及び吸着性能評価

3-2-1 赤外吸収スペクトルの測定

各吸着材へのリン酸基の導入は、FT-IR を用いて赤外吸収スペクトルにより確認し、その結果を Figure 2-7 に示した。不織布基材、GMA-gP 及び HMA-g のいずれも 3000 cm^{-1} 付近に、基材のポリエチレン及びポリプロピレンの C-H 結合に由来するピークが得られた。また、GMA-gP 及び HMA-g に 1730、1250、1150 cm^{-1} にピークが得られ、それぞれ C=O, P=O 及び O-P-O に帰属し、各吸着材にリン酸基が導入されたことが確認できた。

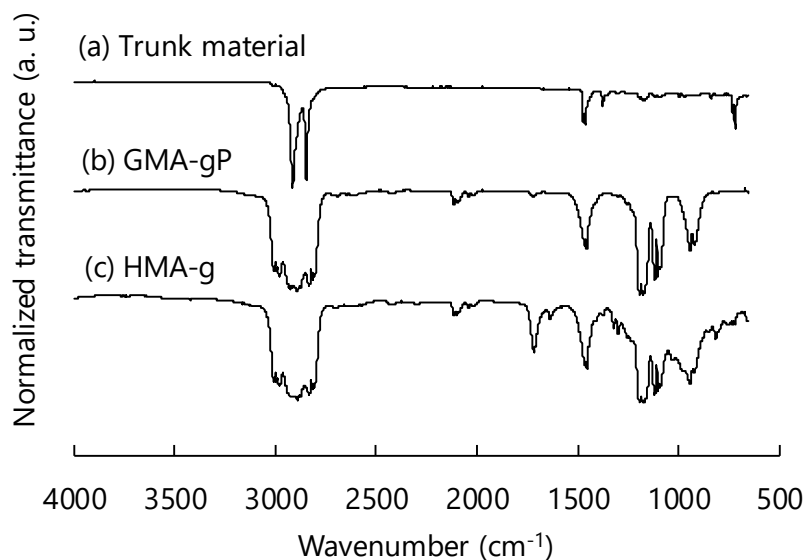


Figure 2-7 Infrared adsorption spectrum of (A) PP/PE non-woven fabric, (B) GMA-gP and (C) HMA-g.

3-2-2 熱物性の測定

TG/DTA による熱重量分析評価において、通常グラフト吸着材は最初にグラフト鎖が分解し、その後基材部分が分解する。ここで、グラフト吸着材の繊維の断面図の模式図を Figure 2-8 に示した。また、PE/PP 不織布基材、GMA-gP 及び HMA-g の TG 曲線を Figure 2-9 に示した。GMA-gP 及び HMA-g において、1 段階目のリン酸基に由来する分解温度の差は、HMA-g がおよそ 11 °C 高かった。HMA はジエステル構造を有しており、架橋構造を形成したため、GMA-gP と比較して分解温度が向上したと考えられた。

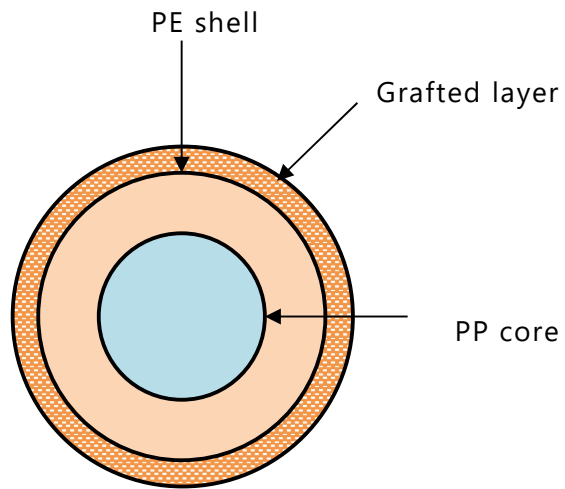


Figure 2-8 A cross-section image of the grafted fiber.

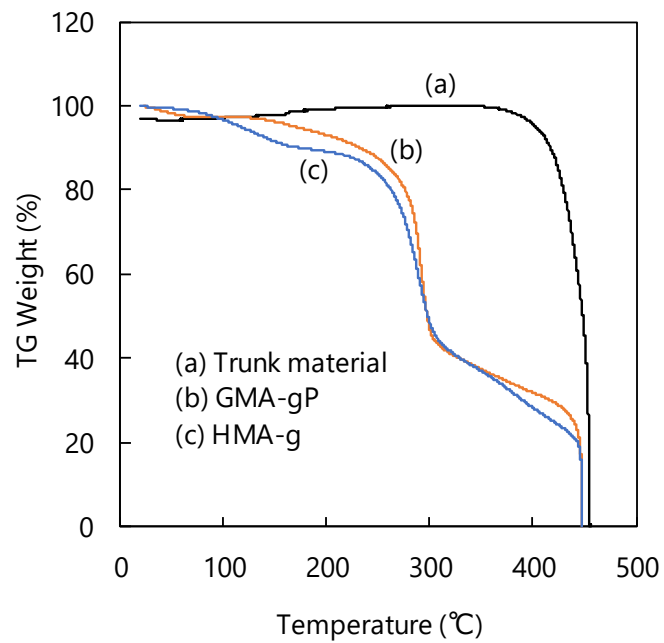


Figure 2-9 TG analysis for (a) trunk material, (b) GMA-gP and (c) HMA-g.

3-2-3 含水率の測定

HMA-g 及び GMA-gP の含水率は式(2-5)により算出し、その値はそれぞれ 102 % 及び 58 %であった。HMA-g は親水性が高く、水溶液中の金属イオンを効率よく吸着できる可能性が高いことがわかった。

3-2-4 バッチ吸着試験

強酸性の温泉水中での使用を想定し、pH 1、pH 2 及び pH 3 に調整した 0.5 mg/L の Sc(III)/Fe(III)混合水溶液中に、各吸着材をそれぞれ 2 h 浸漬攪拌するバッチ吸着試験を実施した。各吸着材における各金属イオンに対する吸着率は式(2-6)に従い算出され、その結果は Figure 2-10 に示したとおり、GMA-gP について、pH 1、pH 2 及び pH 3 における Sc(III)の吸着率はそれぞれ 35.1 %、23.8 %及び 29.8 %であり、Fe(III)の吸着率はそれぞれ 27.2 %、25.3 %及び 39.5 %であった。また、HMA-g について、pH 1、pH 2 及び pH 3 における Sc(III)の吸着率はそれぞれ 91.2 %、98.7 %及び 99.8 %であり、Fe(III)の吸着率はそれぞれ 13.1 %、29.1 %及び 84.6 %であった。

式(2-7)に従い分配係数を算出したところ、Figure 2-11 に示したとおり、HMA-g について、Sc(III)の分配係数は pH が上がるごとに上昇し、pH 3 において最も高く、その値は 1.9×10^6 であった。また、pH 2 において Sc(III)及び Fe(III)を効率よく分離できることがわかった。一方、GMA-gP は Sc(III)及び Fe(III)の分配係数は、pH に依らず同程度であることがわかった。

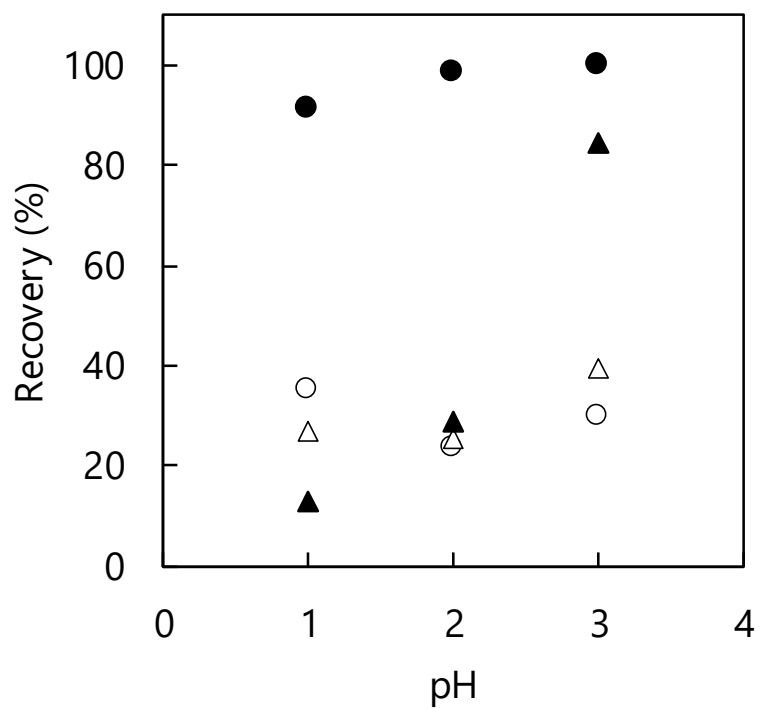


Figure 2-10 Effect of pH on recovery for GMA-gP adsorbent in 0.5 mg/L Sc(III) solution under coexistence with Fe(III) (○ :Sc(III), △ :Fe(III)) and HMA-g adsorbent in 0.5 mg/L Sc(III) solution under coexistence with Fe(III) (●:Sc(III), ▲: Fe(III)).

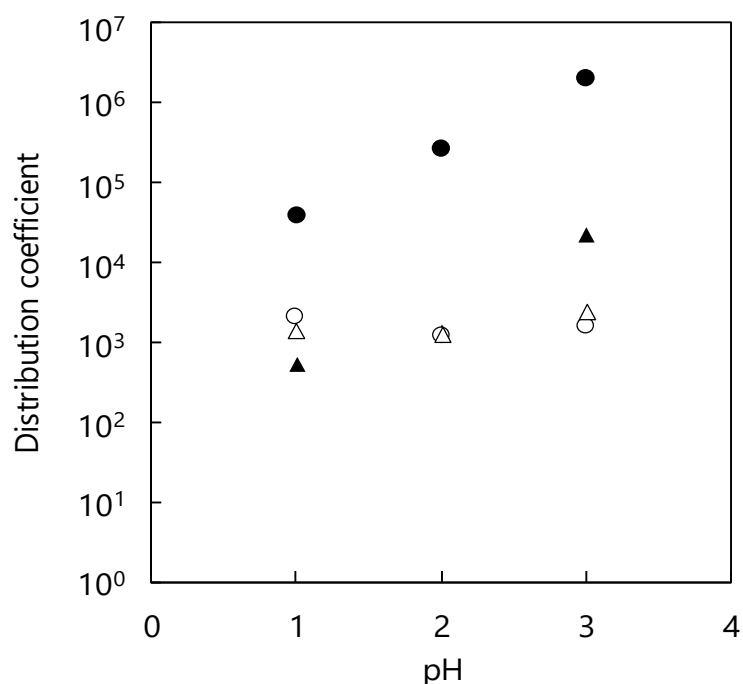


Figure 2-11 Effect of pH on distribution coefficient for GMA-gP adsorbent in 0.5 mg/L Sc(III) solution under coexistence with Fe(III) (○:Sc(III), △:Fe(III)) and HMA-g adsorbent in 0.5 mg/L Sc(III) solution under coexistence with Fe(III) (●:Sc(III), ▲: Fe(III)).

3-2-5 カラム吸着試験

3-2-4の結果において最も分配比が高く、かつ草津温泉のpHとして想定されるpH 3において、バッチ吸着とは吸着材と溶液の接触効果が異なるカラム吸着試験を実施した。この方法は、吸着材を筒状のカラムに充填して行う吸着評価法であり、一般的には実使用で想定される方法である。この方法で評価をすると、スケールアップした系においても吸着容量を比較的容易に概算することができる。Sc(III)及びFe(III)をそれぞれ0.5 mg/L含有するように調整したpH 2.9の混合水溶液を、各吸着材が充填された7 mmφのカラムに、SV250 h⁻¹の速さで通液させたときの破過曲線をFigure 2-12に示した。飽和吸着容量の結果はTable 2-2のとおり、GMA-gPについて、Sc(III)及びFe(III)の飽和吸着容量はそれぞれ37.0 mmol/kg及び59.5 mmol/kgであった。ま

た、HMA-g について、Sc(III)及び Fe(III)の飽和吸着容量はそれぞれ 90.0 mmol/kg 及び 51.0 mmol/kg であった。各吸着材のリン酸基密度が異なるため、リン酸基 1 mol あたりの吸着容量に換算すると、GMA-gP における Sc(III)及び Fe(III)の吸着容量は、31 mmol-Sc/mol-P 及び 50 mmol-Fe/mol-P であり、HMA-g における Sc(III)及び Fe(III)の吸着容量は、43 mmol-Sc/mol-P 及び 24 mmol-Fe/mol-P であった。これを、吸着容量の比 Sc/Fe として表すと、GMA-gP が $31/50=0.6$ 、HMA-g が $43/24=1.8$ であり、HMA-g の鉄共存下におけるスカンジウム選択性は GMA-gP の 3 倍に向上した。

各吸着リガンドと 3 価の金属イオン(M^{3+})との吸着構造は、Figure 2-13 に示すような構造であると考えられ、GMA-gP については 3 mol のリン酸基で 2 mol の M^{3+} を吸着し、HMA-g については 1 mol のリン酸基で 1 mol の M^{3+} をそれぞれ吸着すると考えられる。これを基に算出した Sc(III)及び Fe(III)の飽和吸着容量の合算値に対するリガンドの利用率は、GMA-gP は 12 %、HMA-g は 6.7 %であった。

以上より、HMA-g は Sc(III)、GMA-gP は Fe(III)に対する選択性が高く、各吸着材にリン酸基が含まれているにもかかわらず、HMA-g の Sc(III)に対する選択性が向上した。Hoshina ら⁷⁾により、(2-エチルヘキシル)ホスホン酸 2-エチルヘキシル(PC-88A)というレアアース抽出剤を導入したグラフト吸着材を用いることで、酸性条件下においてスカンジウム及び鉄を効率よく分離することが報告されている。このことから、より長鎖のエステルがスカンジウムに対する選択性向上に寄与していると考えられた。本研究において使用した HMA はジエステル構造を有しているため、Figure 2-14 に示すようなジエステルが架橋することでできた架橋構造とリン酸基により生み出された鑄型構造が Sc(III)の吸着に有効であったと考えられた。

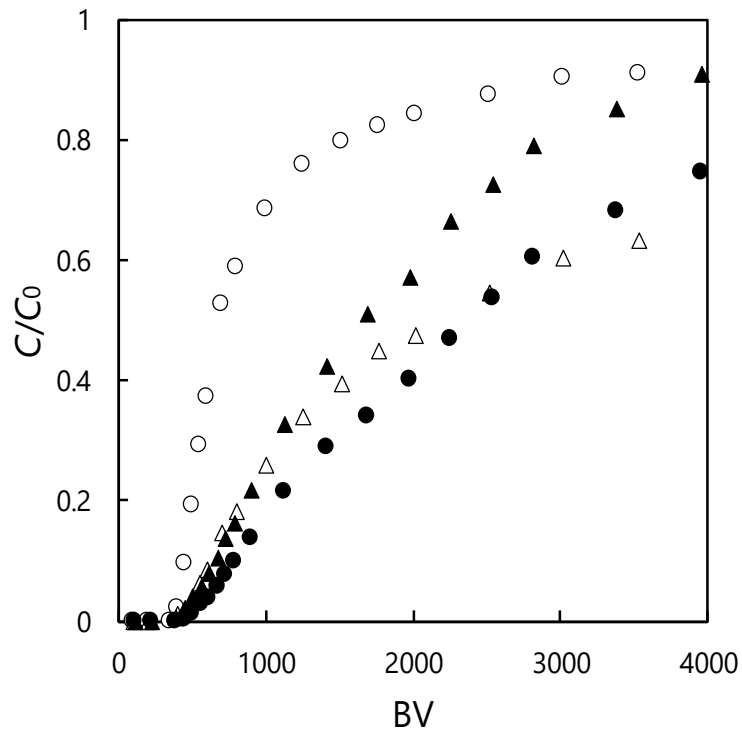


Figure 2-12 The adsorptive behavior of GMA-gP (○: Sc(III), △: Fe(III)) and HMA-g (●: Sc(III), ▲: Fe(III)).

Table 2-2 Results of column adsorption test.

	GMA-gP		HMA-g	
	Sc(III)	Fe(III)	Sc(III)	Fe(III)
BV at breakthrough point	422	524	655	547
Adsorption saturated capacity (mmol-M/kg-ad)	37.0	59.5	90.0	51.0
Adsorption saturated capacity (mmol-M/mol-P)	31	50	43	24

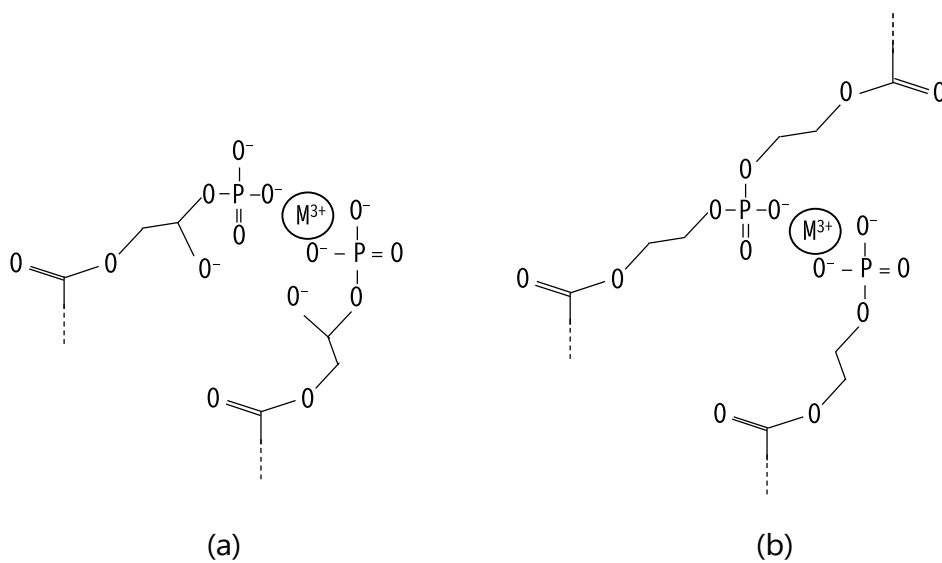


Figure 2-13 Adsorption structures of phosphate groups and trivalent metal cations on (a) GMA-gP and (b) HMA-g.

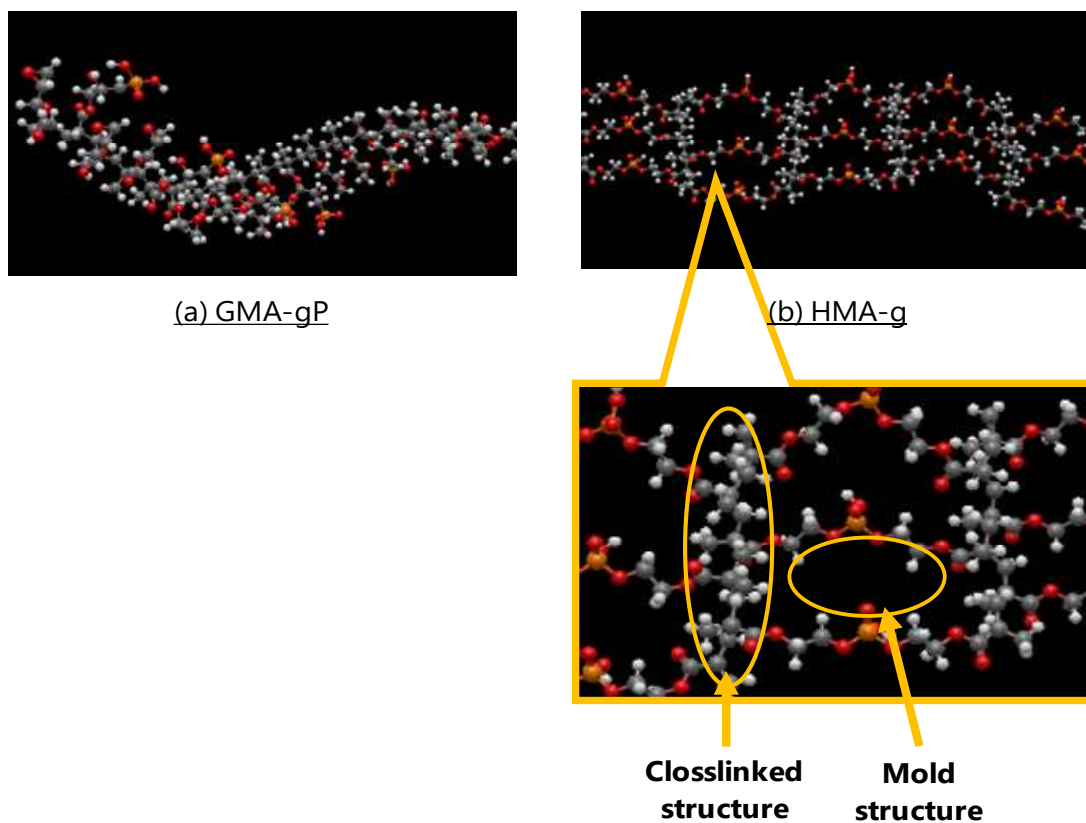


Figure 1-14 The structures of grafted chains optimized by Avogadro software of (a) GMA-gP and (b) HMA-g.

3-2-6 コスト試算

HMA-g を用いて草津温泉からスカンジウムを採取することを想定する。3-2-5 の結果より、1 h あたり吸着材体積の 250 倍の体積の温泉水を処理でき、 $C/C_0=0.05$ となる点を 1 サイクルとした場合、2 h/サイクル(BV=500 相当)となる。吸着材を 10 L にスケールアップすると、1 サイクルで 5,000 L の温泉水を処理できる。吸着したスカンジウムは 1 M クエン酸三アンモニウム⁸⁾を用いて溶出回収でき、溶出にかかる時間を 1 h とすると、1 日あたり 40,000 L の温泉水を処理できる。吸着率を 90 %以上、温泉水中の Sc(III)の濃度を $17 \mu\text{g/L}$ ³⁾とすると、1 日あたり 0.6 g のスカンジウムを採取でき、年間で 200 g 以上採取することができる。2021 年におけるスカンジウムのインゴットの 1 g あたりの価格はおよそ 15,000 円⁹⁾であり、年間で 300 万円相当量のスカンジウムを採取できる試算となる。

先行研究におけるグラフト吸着材の耐久性については、Hoshina ら⁸⁾により 20 回繰り返し使用しても吸着量が低下しないことが確認されている。したがって、本研究により作製した吸着材も同等の耐久性があると考えられる。なお、グラフト吸着材による金属採取コストの内訳は第 1 章で述べたとおり、玉田ら¹⁰⁾により海水から採取したウラン 1 kg あたりのコストが試算されており、吸着材作製工程 69 %、ウラン捕集工程 29 %、溶離精製工程 2 %とされている。本研究では、リン酸基を有するビニルモノマーをグラフト重合することで、1 段階でリン酸基を導入し吸着材作製工程を効率化することができたが、これに加え、繰り返し利用と選択性の向上により、さらにコストを抑える必要があると考えられる。

4 結論

本検討では、温泉水中からスカンジウムを採取するため、放射線グラフト重合によりスカンジウムに対して親和性のあるリン酸基を導入した吸着材を作製し、鉄共存下における親和性を評価した結果、以下の成果を得た。

- 1) リン酸基を有するビニルモノマーをグラフト重合することで機能化の工程の削減を可能にするとともに、Sc(III)に親和性のあるリン酸基を高密度に導入することができた。
- 2) TG/DTA により、リン酸基に由来する分解温度は、HMA-g が GMA-gP よりも高く、HMA のジエステルにより架橋構造を形成したと考えられた。また、含水試験において、HMA-g は GMA-gP よりも親水性に優れ、水溶液中の金属イオンを効率よく吸着できる可能性が高いことがわかった。
- 3) HMA-g は Sc(III)に対する親和性が高く、GMP-gP は Fe(III)に対する親和性が高いことがわかった。これらの違いは、HMA がジエステル結合を有していることから、ジエステルが架橋してできた架橋構造とリン酸基により形成した鑄型構造が Sc(III)の吸着に有効であったためと考えられた。

5 参考文献

- 1) 世界の鉱業の趨勢 2021 中国データ集, JOGMEC, (2022).
- 2) 鉱物資源マテリアルフロー 2020 6.レアアース (REE), JOGMEC, (2021).
- 3) N. Kasai, N. Seko, M. Tamada and E. Ichikawa, *JAEA-Review 2006*, (42), 46, (2007).
- 4) 実松 健造, 星野 美保子, 渡辺 寧, *資源地質*, 62 (1), 17-26, (2012).
- 5) N. Seko, H. Hoshina, N. Kasai, Y. Ueki and M. Tamada, *J. Ion Exchange*, 21 (3), 117-122 (2010).
- 6) 住化ケムテックス, <https://www.chemtex.co.jp/seihin/ion/usage/usage03/> (2023年1月10日現在).
- 7) H. Hoshina, Y. Ueki, S. Saiki and N. Seko, *Int. J. Org. Chem.*, **4**, 195-200 (2014).
- 8) H. Hoshina, N. Kasai, H. Amada, M. Takahashi, K. Tanaka and N. Seko, *J. Ion Exchange*, **25**, 4 (2014).
- 9) Mineral Commodity Summaries 2022, U.S. Geological Survey, pp. 146 (2022).
- 10) 玉田 正男、瀬古 典明、笠井 昇、清水 隆夫、モール状捕集システムによる海水ウラン捕集のコスト試算、日本原子力学会和文論文誌, 5, (4), 358-363 (2006).

第 3 章 放射線グラフト重合による 3 価及び 6 価クロム分離用繊維状吸着材の開発

1 緒言

クロムは耐食性、耐熱性、耐摩耗性に優れ、産業において幅広く用いられている金属である。クロムはいくつかの酸化数を取り、その形態により有用性や毒性が決まる。その中で、6 価クロム(Cr(VI))は金属メッキ、皮なめし、顔料等に用いられていて利用頻度が高い。溶存形態は、3 価または 6 価であり、3 価クロム(Cr(III))は多くの生物にとって必須の栄養素である一方で、Cr(VI)は極めて毒性が高いことで知られている¹⁾。この価数による毒性の違いから、日本におけるクロムの一般排水基準²⁾は、Cr(VI)が 0.5 mg/L、全クロムが 2 mg/L と定められており、他のカドミウム、鉛、ヒ素及び水銀等の重金属とは異なり、価数により規制されている。

Cr(VI)を含む産業排水の処理方法としては、凝集沈殿³⁾、電気凝固⁴⁾、膜分離⁵⁾、イオン交換^{6,7)}及び吸着法^{8,9)}等、様々ある。処理後の汚泥を発生させない手法としては吸着法が効果的であるが、活性炭などの粒子や生体材料を吸着剤として使用する処理技術は、二次的な分離処理が必要であるという問題をかかえている¹⁰⁻¹⁴⁾。近年、吸着材が容易に再生でき、吸着した金属は脱着後リサイクルが可能な繊維や布を形状とする固体高分子型の吸着材が使用され始めている¹⁵⁻¹⁸⁾。第 2 章において放射線グラフト重合により開発した繊維状グラフト吸着材は水中に低濃度溶存する有用金属を回収することに成功したが、この性質を利用することで基準値が低く設定されている有害重金属を基準値以下になるように除去することも可能である。

本章では、環境保全に貢献する目的で、処理後の汚泥を発生しない環境に配慮したクロムの除去方法として吸着法を適用し、Cr(VI)の除去回収後の再資源化を想定し、Cr(VI)を含むメッキ廃液の pH 5 付近で効果を発揮するクロム吸着材の開発を試みた。なお、Cr(VI)の実廃液中には Cr(III)が含まれている可能性が高いため、Cr(VI)と Cr(III)を分別可能なプロセスの構築を意識して、各々のクロムに親和性のある 3 種類の吸着材を合成した。

一般的に pH 5 付近において良好な吸着性能を示す窒素含有官能基であるアミド

オキシム基、イミノニ酢酸基及び第四級アンモニウム基をリガンドとして選定し、これらを第 2 章で用いた不織布基材に放射線グラフト重合により固定化し、窒素含有型の吸着材を作製した¹⁹⁻²³⁾。得られた各吸着材のクロムに対する吸着性能は、吸着材を浸漬することによるバッチ吸着試験及び使用時に想定されるカラム吸着試験により評価した。

2 実験

2-1 基材及び試薬

2-1-1 基材

高分子基材として、繊維径 13 μm のポリプロピレンを芯、ポリエチレンを鞘とした芯鞘構造の繊維からなる厚さ 0.1 mm の不織布 (EX02、倉敷繊維加工製) を使用した。

2-1-2 試薬

反応性モノマーとして、アクリロニトリル (AN) (関東化学製)、メタクリル酸 (MAA) (関東化学製)、メタクリル酸グリシジル (GMA) (東京化成工業製) 及びクロロメチルスチレン (CMS) (AGC セイケミカル製) を使用した。なお、CMS は活性アルミナを用いて重合禁止剤を除去してから使用した²⁴⁾。乳化剤として Tween20 を使用した。AN 及び MAA の溶媒としてジメチルスルホキシド (DMSO) (キシダ化学社) を使用した。転化反応には、塩化ヒドロキシルアンモニウム (関東化学製)、イミノニ酢酸二ナトリウム (IDA-2Na) (関東化学製) 及びトリメチルアミン (TMA) (関東化学製)、エタノール (キシダ化学製)、を使用した。グラフト重合後の残留モノマー及びホモポリマーの洗浄には N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) (山一化学工業製) 及びメタノール (太陽化学製) を用いた。吸着材のコンディショニングには、水酸化カリウム (和光純薬工業製)、水酸化ナトリウム (関東化学製) を使用した。吸着試験及び元素濃度測定には Cr(III) 標準原液 (1000 mg/L、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$ (0.1 mol/L)) 溶液、関東化学製) 及び Cr(VI) 標準原液 (1000 mg/L、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HNO}_3$ (0.01 mol/L)) 溶液、関東化学製) を使用した。吸着試験の際の pH の調整には硝酸 (Ultrapur-100、関東化学製) 及び水酸化ナトリウム溶液 (1M、関東化学製) を使用した。

なお、反応性モノマーと転化反応に用いた試薬の化学構造を Figure 3-1 に示した。

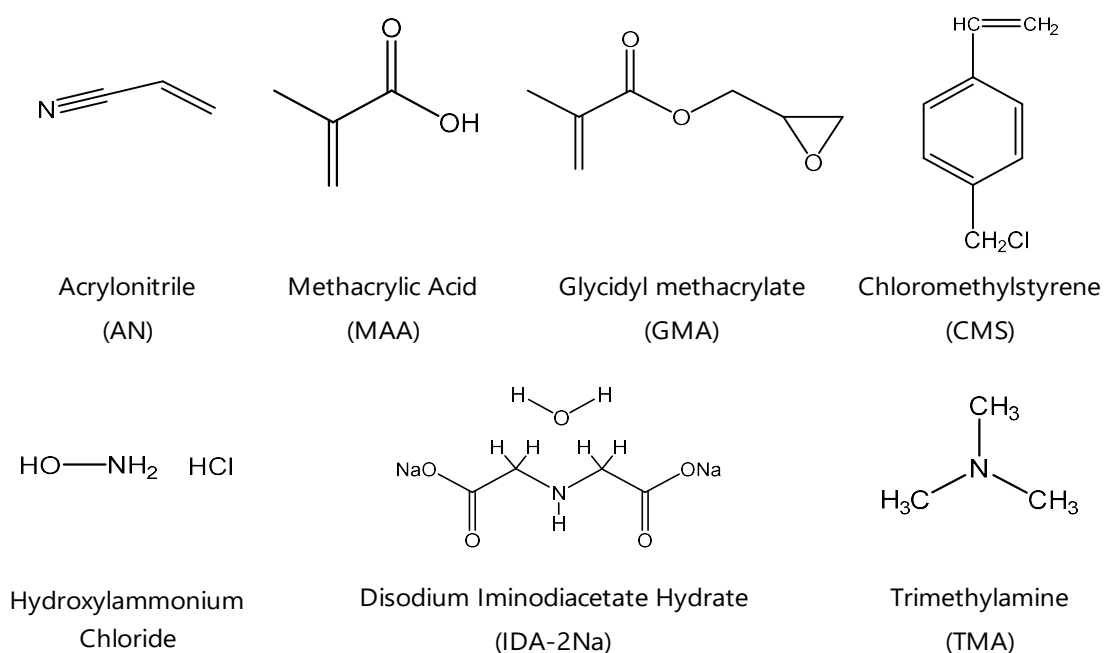


Figure 3-1 Chemical structure of monomers and chemical reagents used in this study.

2-2 評価装置

- 1) 赤外分光光度計 (FT-IR) : Spectrum One パーキンエルマー製
- 2) 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) : Optima8300 パーキンエルマー製

2-3 吸着材の合成

Cr(III)に対して親和性のある官能基としてアミドオキシム基及びイミノニ酢酸基、Cr(VI)に対して親和性のある官能基として第四級アンモニウム基を選定し、各官能基を導入した3種類の吸着材を合成した。

2-3-1 アミドオキシム型吸着材 (AO) の合成

2-1-1 の基材を所定の大きさに切り出した後、重量を測定し、ポリエチレン製のジップ付袋に入れ、袋内部の空気を窒素置換して密封した。電子線照射は、コッククロフ

ト・ワルトン型電子加速器を用い、2 MeV、3 mA の条件で、総吸収線量が 100 kGy となるように照射した。照射時及び照射後のラジカルの失活を抑制するため、ドライアイス冷却下 (-79 °C) で電子線照射を行った。電子線照射した不織布はガラス製コック付きアンプルに入れ、コックを通じてアンプル内部を脱気し、真空状態にした。重量比で AN : MAA : DMSO = 35 : 15 : 50^{25,26)}となるように調製し、窒素ガスで脱酸素化したモノマー溶液を、コックを通じてアンプル内に移送し、照射した不織布がモノマー溶液に浸かるように接触させ、40 °C の恒温水槽中で 1~5 h 反応させた。これまでに、Seko^ら ²⁶⁾により AN 及び MAA を 7 : 3 の割合で混合したモノマー溶液を用いて共重合することで吸着試験時の性能の向上が確認されているため、本研究でも同じ混合割合を採用した。反応後、アンプルを恒温水槽から取り出し、コックを開けラジカルに強制的に酸素を接触させることで反応を止め、不織布から残留モノマーとホモポリマーを除去するため DMF で洗浄した。付着した DFM を除去するためメタノールで洗浄後、60 °C に設定した真空乾燥機で不織布を乾燥し、乾燥後の重量を測定し、モノマーの付与率をグラフト率として式(2-1)に従い算出した。

精製水に塩化ヒドロキシルアンモニウムを溶解し、メタノールを加え、3 %塩化ヒドロキシルアンモニウム(メタノール : 精製水 = 50 : 50)溶液を調製した^{25,27)}。次いで、水酸化カリウムを用いて pH 7 に調整した 3 %塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液に AN 及び MAA を共重合したグラフト不織布を浸漬し、80 °C に設定した恒温水槽中で 45 min 反応させ^{25,26)}、グラフト重合により導入したシアノ基をアミドオキシム基に変換した。吸着材中のアミドオキシム基の導入量をアミドオキシム基密度として式(3-1)に従い算出した。

$$\text{アミドオキシム基密度 (mmol/g)} = 1000(W_{AO} - W_1)/(33W_{AO}) \quad (3-1)$$

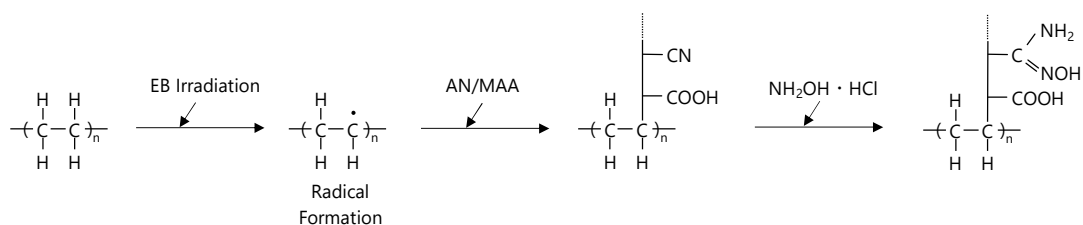
ここで、 W_{AO} は転化反応後の不織布の重量、 W_1 はグラフト重合後の不織布の重量、33 は塩化ヒドロキシルアンモニウムの分子量である。

使用前に親水性を向上させるため、得られた吸着材(以後、AO とする)を 2.5 %水酸化カリウム水溶液に浸漬し、80 °C に設定した恒温水槽中で 30 min 加熱し、コンデ

イソヨニングを行った。その後、洗浄液が中性になるまで水で洗浄し、吸着試験に用いた。なお、AO の合成スキーム及び化学反応のスキームを Scheme 3-1 及び Scheme 3-2 にそれぞれ示した。

Nonwoven fabric
 |
 Put the nonweven fabric into polyethylene zipper bag and sealed.
 |
 Replaced the internal air of the bag to nitrogen gas.
 |
 Irradiated electron beam to nonwoven fabric (Dose: 100 kGy).
 |
 Put the irradiated fabric into the glass ampoule with cocks.
 |
 Vaccuumed inside of the ampoule.
 |
 Transferred the monomer solution (AN : MAA : DMSO = 35 : 15 : 50) into the ampoule.
 |
 Reacted at 40 °C for 1-5 h.
 |
 Washed with DMF and dried.
 |
 Put the grafted fabric into 3 %Hydroxylammonium chloride (methanol : water = 50 : 50) solution adjusted to pH 7 with potassium hydroxide.
 |
 Reacted at 80 °C for 45 min.
 |
 Washed with water.

Scheme 3-1 Schematic diagram of a lab-scale operation for grafting of AN/MAA onto a nonwoven fabric by radiation graft polymerization and subsequent introducing amidoxime groups.



Scheme 3-2 Scheme of chemical reaction of synthesis of AO.

2-3-2 イミノ二酢酸型吸着材 (IDA) の合成

所定の大きさに切り出した不織布の重量を測定後、2-1-1 と同様に、総吸収線量が 20 kGy になるようにドライアイス冷却下で電子線を照射した。重量比で GMA : Tween20: 精製水 = 5 : 0.5 : 94.5 となるように調製したモノマー溶液を、ホモジナイザーを用いて 5 min 乳化し、乳化したモノマー溶液を窒素ガスでバブリングして脱酸素化した。脱酸素化したモノマー溶液及び照射した不織布をアンプル内で接触させ、40 °C に設定した恒温水槽中で 10~60 min 反応し、精製水及びメタノールで洗浄し、乾燥後の重量を測定し、グラフト率を式(2-1)に従い算出した。得られた GMA 重合物を、0.5 M の IDA-2Na(精製水 : エタノール = 50 : 50)²⁸⁾溶液に浸漬し、80 °C に設定した恒温水槽中で 7 h 反応させ、GMA 由来のエポキシ基にイミノ二酢酸基を導入した。その後、0.5 M 硫酸に 2 h 浸漬し、未反応のエポキシ基をジオール化することで、吸着試験時の阻害要因をなくした。得られた吸着材を IDA とする。イミノ二酢酸基への転化率は式(3-2)、イミノ二酢酸基密度は式(3-3)に従い算出した。導入したイミノ二酢酸基はナトリウム型であるが、ジオール化によりプロトン型に置換されるため、イミノ二酢酸基密度はプロトン型として算出した。

$$\text{イミノ二酢酸基への転化率 } X [\%] = 100[142(W_2 - W_0)/(W_1 - W_0) - 160/115] \quad (3-2)$$

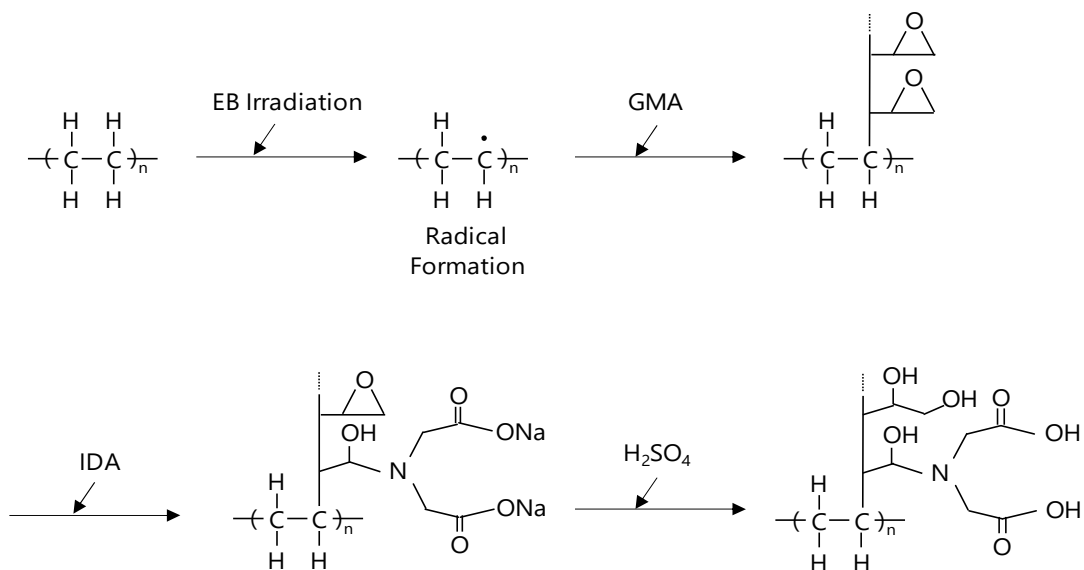
$$\text{イミノ二酢酸基密度 } [\text{mmol/g}] = X(W_1 - W_0)/142/W_2 \quad (3-3)$$

ここで、 W_2 はグラフト重合により導入した GMA 由来のエポキシ基を開環ジオール化させた後の不織布の重量である。また、GMA の分子量は 142、イミノ二酢酸の分子量は 133、 H_2O の分子量は 18 である。

使用前に IDA を 0.5 M 水酸化ナトリウムに浸漬し、80 °C に設定した恒温水槽中で 1 h 加熱した。水洗後、0.1 M 塩酸に浸漬し、80 °C に設定した恒温水槽中で 1 h 加熱してコンディショニングを行った。コンディショニング後は洗液が中性になるまで水で洗浄し、吸着試験に用いた。なお、IDA の合成スキーム及び化学反応のスキームを Scheme 3-3 及び Scheme 3-4 にそれぞれ示した。

Non woven fabric
|
Put the non woven fabric into polyethylene zipper bag and sealed.
|
Replaced the internal air of the bag to nitrogen gas.
|
Irradiated electron beam to non woven fabric (Dose: 20 kGy).
|
Put the irradiated fabric into the glass ampoule with cocks.
|
Vaccummed inside of the ampoule.
|
Transferred the monomer solution (GMA : Tween20 : water = 5 : 0.5 : 94.5) into the ampoule.
|
Reacted at 40 °C for 10~60 min.
|
Washed with methanol and dried.
|
Put the grafted fabric into 0.5 M IDA (ethanol : water = 50 : 50) solution,
and reacted at 80 °C for 7 hours.
|
Washed with water.
|
Put the fabric into 0.5 M sulfuric acid, and reacted at 80 °C for 2 hours.
|
Put into 0.5 M sodium hydroxide at 80 °C for 1 hour, and washed with water.
|
Put into 0.1 M hydrochloric acid at 80 °C for 1 hour, and washed with water.

Scheme 3-3 Schematic diagram of a lab-scale operation for grafting of GMA onto a nonwoven fabric by radiation graft polymerization and subsequent introducing iminodiacetic acid groups.



Scheme 3-4 Scheme of chemical reaction of synthesis of IDA.

2-3-3 第四級アンモニウム型吸着材(TMBAC)の合成

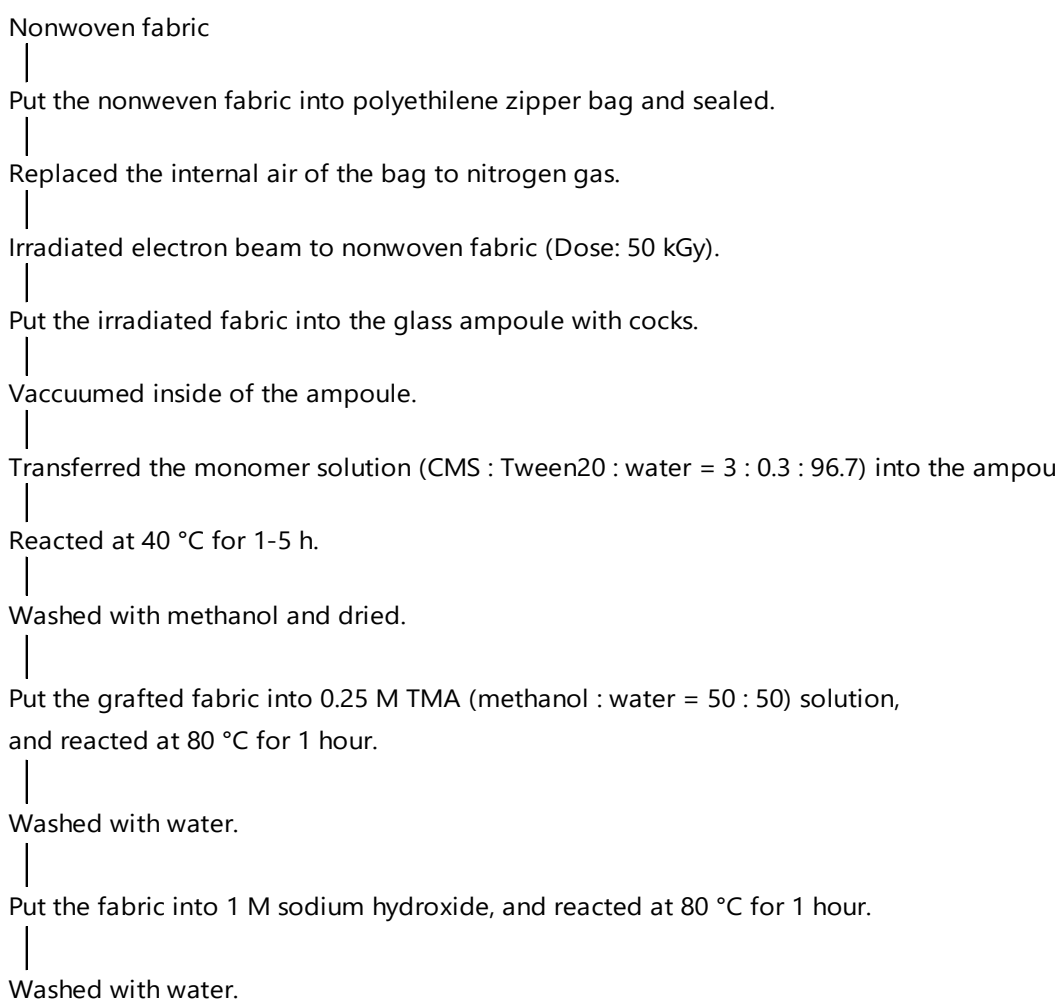
所定の大きさに切り出した不織布の重量を測定後、2-1-1と同様に、総吸収線量が 50 kGy になるようにドライアイス冷却下で電子線を照射した。重量比で CMS : Tween20 : 精製水 = 3 : 0.3 : 96.7²⁴⁾となるように調製したモノマー溶液を、ホモジナイザーを用いて 5 min 乳化し、乳化したモノマー溶液を窒素ガスでバブリングして脱酸素化した。脱酸素化したモノマー溶液及び照射した不織布をアンプル内で接触させ、40 °C に設定した恒温水槽中で 1~5 h 反応し、精製水及びメタノールで洗浄し、乾燥後の重量を測定し、グラフト率を式(2-1)に従い算出した。得られた CMS 重合物を、0.25 M の TMA(精製水 : メタノール = 50 : 50)溶液に浸漬し、80 °C に設定した恒温水槽中で 30 min 反応させ、クロロメチル基を第四級アンモニウム基にした²⁴⁾。第四級アンモニウム基密度は式(3-2)に従い算出した。

$$\text{第四級アンモニウム基密度 (mmol/g)} = 1000 (W_{\text{TMBAC}} - W_1) / (59W_{\text{TMBAC}}) \quad (3-4)$$

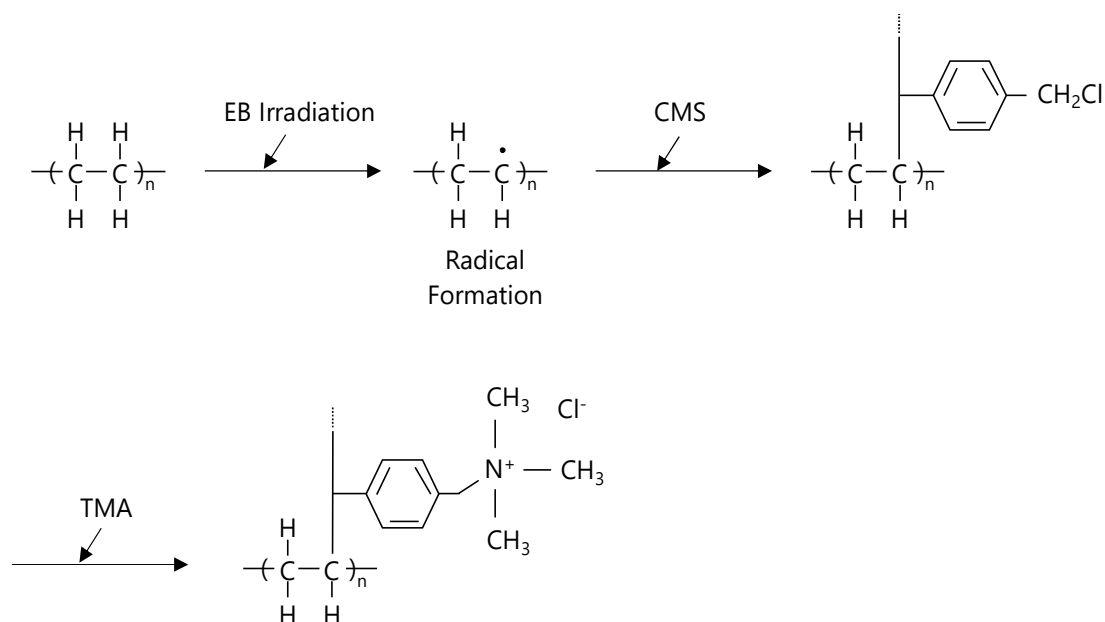
ここで、 W_{TMBAC} は転化反応後の不織布の重量、59 は TMA の分子量である。

得られた吸着材 (TMBAC) を 1 M 水酸化ナトリウム水溶液に TMBAC を浸漬し、80 °C に設定した恒温水槽中で 1 h 加熱し、コンディショニングをした。その後、洗浄液が中性になるまで水で洗浄し、吸着試験に用いた。

なお、TMBAC の合成スキーム及び化学反応スキームを Scheme 3-5 及び Scheme 3-6 に示した。



Scheme 3-5 Schematic diagram of a lab-scale operation for grafting of CMS onto a nonwoven fabric by radiation graft polymerization and subsequent introducing quaternary ammonium groups.



Scheme 3-6 Scheme of chemical reaction of synthesis of TMBAC.

2-4 吸着材の物性及び吸着性能評価

2-4-1 赤外吸収スペクトルの測定

吸着材への官能基の導入を赤外吸収スペクトルにより確認するため、FT-IR を用い、ATR アタッチメントを取り付けて測定した。

2-4-2 バッチ吸着試験

得られた各吸着材の吸着性能は、Cr(III)を含有する水溶液及びCr(VI)を含有する水溶液に各吸着材を浸漬・攪拌するバッチ吸着試験により評価した。Cr(III)標準原液及びCr(VI)標準原液を精製水で希釈し、0.1 mg/L の濃度となるように Cr(III)水溶液及びCr(VI)水溶液をそれぞれ調製した後、小分けにし、少量の硝酸及び水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 2 及び pH 5 にそれぞれ調整した。pH 調整後の水溶液 45 mL に 20 mg の各吸着材をそれぞれ加え、バイオシェイカーを用いて攪拌し、吸着材を取り出した後の水溶液中のクロムの濃度 A を ICP-OES により測定した。

また、浸漬前の金属元素濃度を初濃度 A_0 として測定し、式(2-6)に従い吸着率を算出した。

2-4-3 カラム吸着試験

内径 7 mmφ のカラムに、直径 7 mm の円型に切り抜いた各吸着材を、充填体積が 0.1 cm³ になるように、Figure 2-4 に示すようなカラムにそれぞれ充填した。Cr(III) 標準原液を精製水で希釈し、0.1 mg/L 及び 10 mg/L となるように調製した後、少量の水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 5 に調整した。また、Cr(VI) 標準原液を用いて同様に調製した。pH を調整した各水溶液はペリスタリックポンプを用いて、SV600 h⁻¹ でカラムに対して垂直方向に上向流で通液し、カラムからの流出液はフラクションコレクターを用いて分画した。あらかじめ小分けしておいた通液前の水溶液及びフラクションコレクターで分画したカラム流出液中のクロムイオン濃度は、ICP-OES を用いて測定した。

吸着材が金属イオンを吸着する量(吸着容量)を調べるため、横軸を BV、縦軸を C/C₀ とした破過曲線を作成した。高濃度(10 mg/L)の破過曲線において、全クロム及び Cr(VI)の一般排水基準を参考に、Cr(III)の破過容量を式(3-5)、Cr(VI)の破過容量を式(3-6)に従い算出した。

$$\text{Breakthrough capacity for Cr(III) [mmol/g]} = \int_0^{V_{0.2}} (C_0 - C) dV/W_g \quad (3-5)$$

$$\text{Breakthrough capacity for Cr(VI) [mmol/g]} = \int_0^{V_{0.05}} (C_0 - C) dV/W_g \quad (3-6)$$

2-4-4 溶離試験

TMBAC を充填したカラムに pH 5 に調整した 10 mg/L の濃度の Cr(VI)水溶液を SV 600 h⁻¹ の速さで通液した後のカラムを水で洗浄後、溶離試験に供した。1 M の硝酸を、Cr(VI)が吸着した TMBAC 充填カラムに対し、ペリスタリックポンプを用いて SV600 h⁻¹ の速さで送液した。カラムからの溶出液はフラクションコレクターを用いて分画し、溶出液中のクロムイオン濃度を ICP-OES を用いて測定した。

2-4-5 メッキ廃液を用いたカラム吸着試験

内径 7 mmφ のカラムに、直径 7 mm の円型に切り抜いた TMBAC を、充填体積が

0.2 cm³ になるように充填したカラムに対し、メッキ工場から排出された主成分が Cr(VI)の廃液を、ペリスタリックポンプを用いて SV200 h⁻¹ でカラムに対して垂直方向に上向流で通液し、カラムからの流出液はフラクションコレクターを用いて分画した。通液前の実廃液及びフラクションコレクターで分画したカラム流出液中のクロムイオン濃度は、ICP-OES を用いて測定した。

また、同じ内径のカラムに、TMBAC 及び IDA を、充填体積がそれぞれ 0.2 cm³ 及び 0.1 cm³ になるように充填したカラムに対し、同様に実廃液を用いたカラム吸着試験を実施した。

3 結果及び考察

3-1 吸着材の合成

AN/MAA、GMA 及び CMS のグラフト率は、式(2-1)に従い算出し、この値の時間変化を Figure 3-2 に示した。グラフト重合は定量的に進行し、反応時間に依存してグラフト率が上昇することを確認した。一般的にグラフト率 100 %以上で市販の官能基密度の範囲を導入することができるため、グラフト率が 100 %以上のグラフト物に対して機能化を行い、式(3-1)、式(3-3)及び式(3-4)に従い各官能基密度を算出した。得られた各吸着材のグラフト率及び官能基密度を Table 3-1 にまとめた。なお、AO の変換効率については、これまで Kawai ら²⁴⁾により、湿式分解式の元素分析評価で官能基密度及び転化率が評価されている。これを基に見積もったグラフト率及び転化率は重量増加から算出した値と同等であることを確認しているため、本論文におけるグラフト率及び官能基密度も重量増加から算出した。

アミドオキシム基、イミノニ酢酸基及び第四級アンモニウム基の導入は、フーリエ変換赤外分光光度計を用いて赤外吸収スペクトルにより確認し、その結果を Figure 3-3 に示した。いずれも 3,000 cm⁻¹ 付近に PP/PE 基材由来の C-H に帰属するピークがみられた。各吸着材には 3,400 cm⁻¹ 付近に水に由来するブロードなピークがみられたが、これは機能化により親水性が向上したためと考えられる。AO については 1,600 cm⁻¹ 付近にアミドオキシム基に由来するピークが見られ、アミドオキシム基が導入されたことを確認した。IDA については 1,700 cm⁻¹ 付近にカルボン酸に由来するピークが見ら

れ、イミノニ酢酸基が導入されたことを確認した。TMBAC については、 $3,500\text{ cm}^{-1}$ 付近にアンモニウム基に由来するピークが見られ、第四級アンモニウム基が導入されたことを確認した。

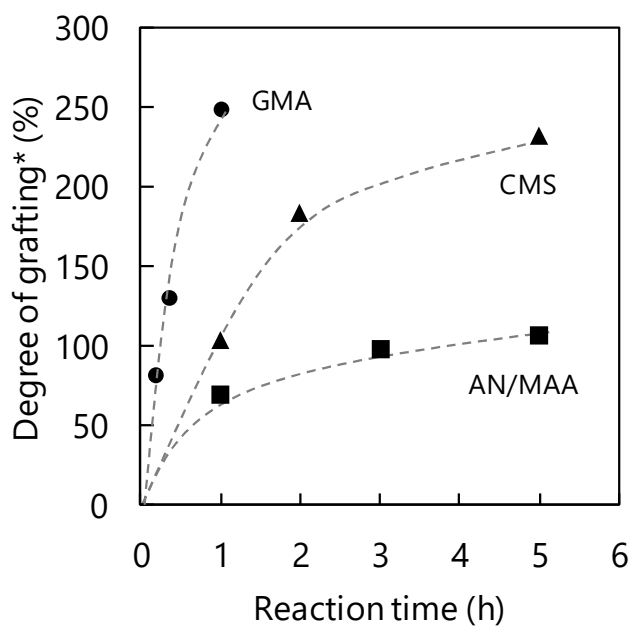


Figure 3-2 Radiation grafting of AN/MAA, GMA and CMS onto the PE/PP nonwoven fabrics. Preirradiation dose, 100 kGy for AN/MAA grafting, 20 kGy for GMA and 50 kGy for CMS grafting; grafting temperature, 40 °C. * Mean ($n = 3$).

Table 3-1 Result of chemical modification of AO, IDA and TMBAC.

	Degree of grafting (%)	Conversion (%)	Functional groups (mmol/g)
AO	110~119	—	4.2~4.5
IDA	125~200	60	1.8~2.1
TMBAC	170~222	—	3.5~3.6

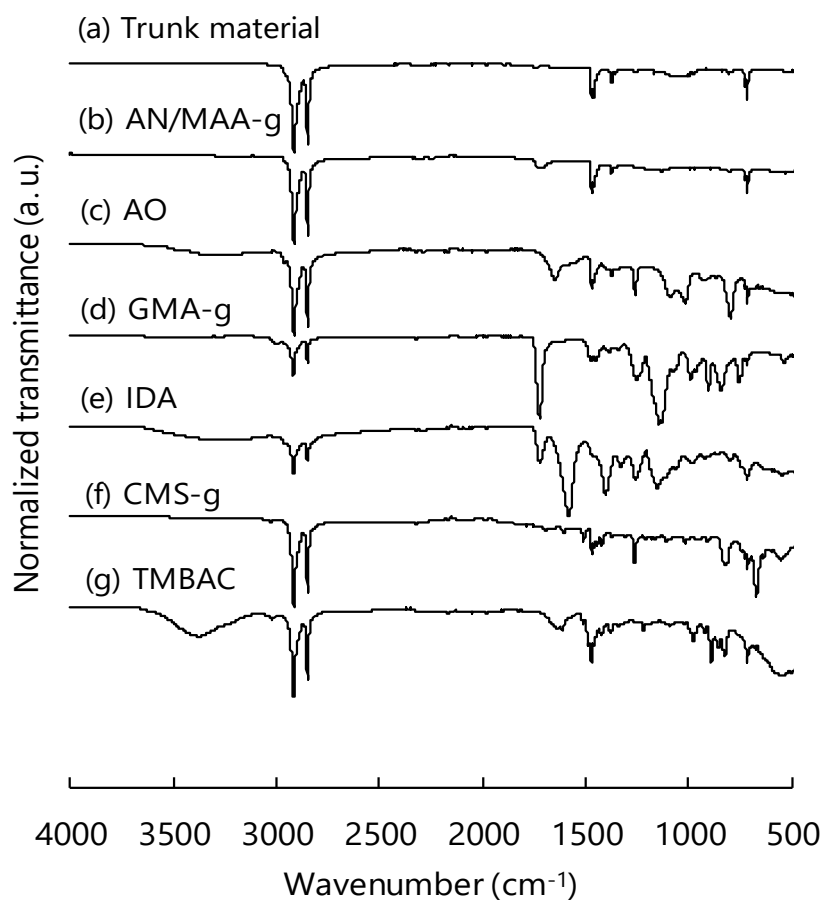


Figure 3-3 FTIR/ATR spectra for (a) PE/PP nonwoven fabric, (b) AN/MAA-grafted fabric, (c) AO adsorbent, (d) GMA-grafted fabric, (e) IDA adsorbent, (f) CMS-grafted fabric and (g) TMBAC adsorbent.

3-2 吸着材の吸着性能評価

3-2-1 バッチ吸着試験

吸着材の性能判断の一つの指標となる選択性は、各吸着材 20 mg を 45 mL、0.1 mg/L の各クロム溶液に浸漬するバッチ吸着試験により評価した。ICP-OES では Cr(III) と Cr(VI) を価数別に測定することが困難なため、Cr(III) 及び Cr(VI) の水溶液は別々に調整した。pH 調整には HNO₃ 及び NaOH を使用し、pH 2～pH 7 に調整した各クロム水溶液を吸着試験に用いた。グラフト率 110 %、4.2 mmol/g の AO を 24 h 浸漬させ

たときの吸着率を Figure 3-4 に示した。AO の Cr(III)に対する吸着性能について、低 pH 条件下では吸着率が低かったが、pH 4.5～pH 7 においては 90 %以上と高い値を示した。一方、Cr(VI)に対しては、低 pH 条件下では 90 %以上吸着したが、pH 4.5～pH 7 においては吸着率が 40 %以下であった。次に、グラフト率 110 %、2.1 mmol/g の IDA 型吸着材を 24 h 浸漬させたときの吸着率を Figure 3-5 に示した。IDA は AO と同様の傾向を示し、pH 3～pH 7 における Cr(III)の吸着率は 100 %であり、Cr(VI)の吸着率は pH 3.5～pH 7 において 50 %を下回った。TMBAC の評価では、グラフト率 170 %、3.6 mmol/g の吸着材を 1.5 h 浸漬させた。吸着率は Figure 3-6 に示すとおり、pH 3～pH 5 の範囲で Cr(VI)に対して高い吸着率を示し、AO 及び IDA では吸着できない pH 3～pH 5 の範囲で、Cr(VI)に対する吸着性能が確認できた。

ここで、Cr の電位 pH 図²⁹⁾を Figure 3-7、各吸着材の吸着構造を Figure 3-8 に示す。Figure 3-7 より、pH 2～pH 3 の酸性条件下では、Cr(III)は Cr^{3+} 、Cr(VI)は HCrO_4^- として溶存している。AO 及び IDA の窒素原子は低 pH 条件下でプロトン化されるため、Cr(III)は正の電氣的反発により吸着されにくかったと考えた。一方、Cr(VI)は酸性条件下で高い酸化力を有するため、AO、IDA のアミンが Cr(VI)により酸化され、その過程でクロムを吸着したと考えられた。詳細は第 4 章で述べる。これに対し、酸性条件下で TMBAC が Cr(VI)をほとんど吸着しなかった理由としては、TMBAC はベンゼン環を持つため第四級アンモニウム基が酸化されず、加えて第四級アンモニウム基の選択性が $\text{HNO}_3^- > \text{HCrO}_4^-$ であり、低 pH の水溶液中に大量の競合イオン(硝酸イオン (HNO_3^-))が含まれていたことにより硝酸イオンが優先的に吸着されたと考えられた。TMBAC は、酸性条件下では Cr(VI)の吸着に適していなかったが、この知見から硝酸を TMBAC に吸着した Cr(VI)を脱着するための溶離剤として利用できると考えた。Cr(III)については、アミドオキシム基と同様に、窒素原子のプロトン化による電氣的反発により吸着率が低下したと考えられた。pH 3～pH 7 において、Cr(VI)は HCrO_4^- 及び CrO_4^{2-} として溶存し、Cr(III)は Cr^{3+} 、 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 及び $\text{Cr}(\text{OH})_3$ として存在している。このとき、pH 調整剤(NaOH)の使用量は少量であったため、陰イオン濃度は比較的lowであったと考えられた。AO 及び IDA の窒素原子はほとんどプロトン化されないため、Cr(VI)の吸着率は低かったが、Cr(III)は、アミドオキシム基、イミノ二酢

酸とキレート構造を形成したと考えた。TMBAC については、Cr(VI)を陰イオン交換により吸着し、Cr(III)は静電的に吸着したと考えられ、Cr(III)及び Cr(VI)の両方において高い吸着率であった。

これらの結果は、Figure 3-9 に各吸着材の使用可能な pH 範囲としてまとめた。水溶液中に溶存する低濃度のクロムを効率よく選択的に吸着でき、かつ広い pH 範囲で機能する吸着材を作製し、使用状況に合わせたクロム除去材を容易に選定できる指針を示すことができた。また、実際のメッキ廃液の pH として想定される pH 5 の条件下では、AO 及び IDA は Cr(III)を選択的に吸着し、TMBAC は Cr(III)及び Cr(VI)の両方を吸着することがわかった。

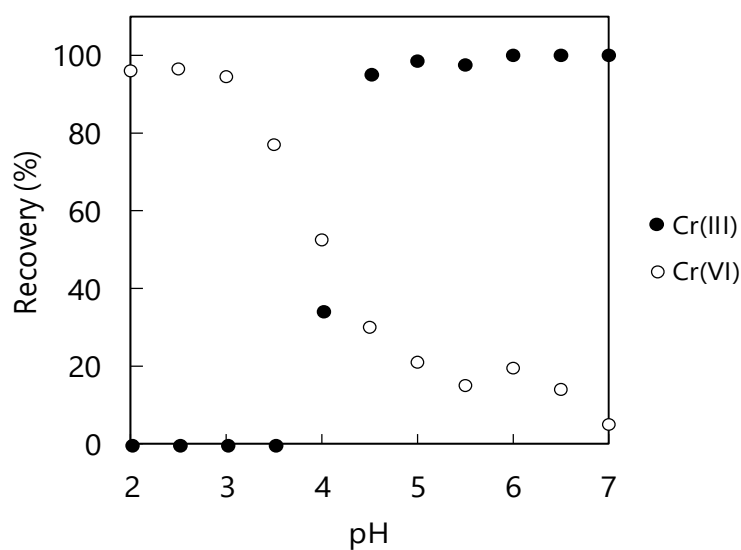


Figure 3-4 Chromium removing by AO in the batch mode adsorption. Initial chromium solution 0.1 mg/L, volume, 45 mL, density of functional groups, 4.2 mmol/g for AO; adsorption time, 24 h, room temperature.

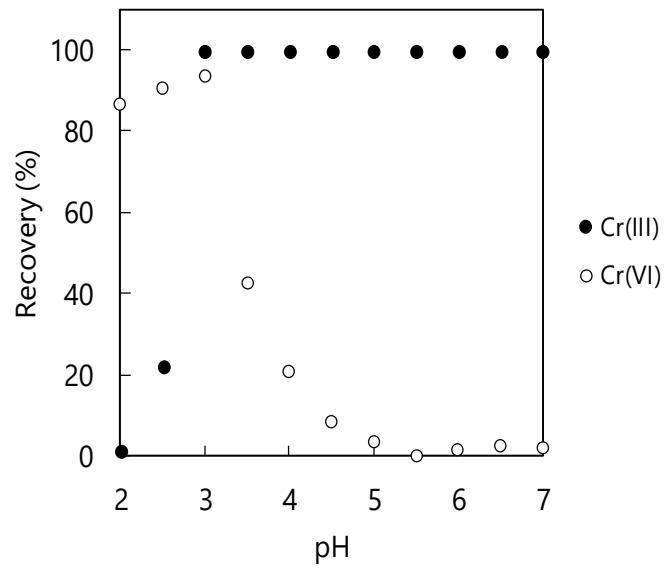


Figure 3-5 Chromium removing by IDA in the batch mode adsorption. Initial chromium solution 0.1 mg/L, volume, 45 mL, density of functional groups, 2.1 mmol/g for IDA; adsorption time, 24 h, room temperature.

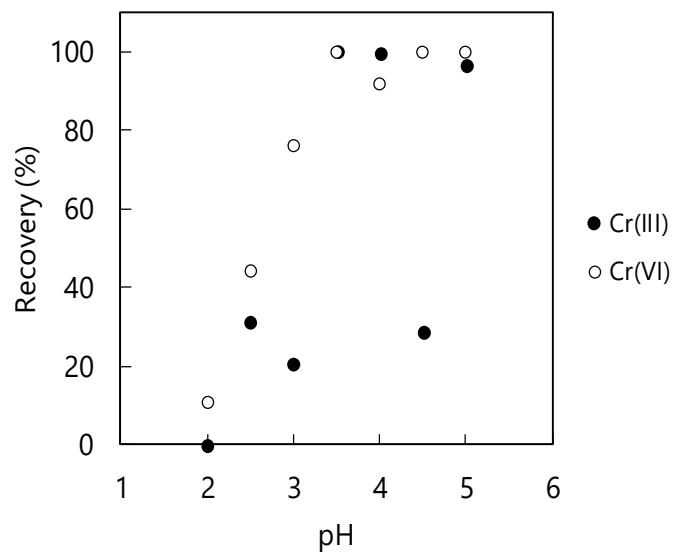


Figure 3-6 Chromium removing by TMBAC in the batch mode adsorption. Initial chromium solution 0.1 mg/L, volume, 45 mL, density of functional groups, 3.6 mmol/g for IDA; adsorption time, 1.5 h, room temperature.

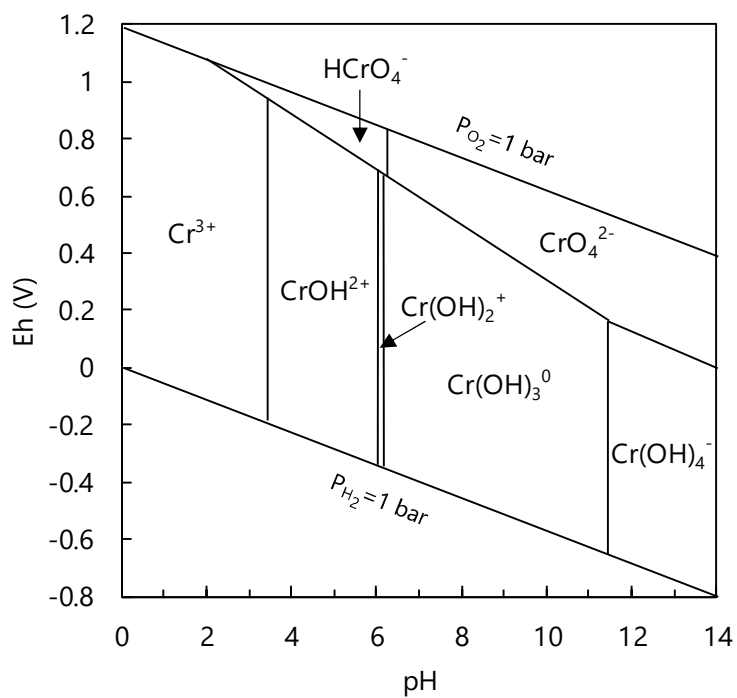


Figure 3-7 Eh-pH diagram of chromium.²⁹⁾

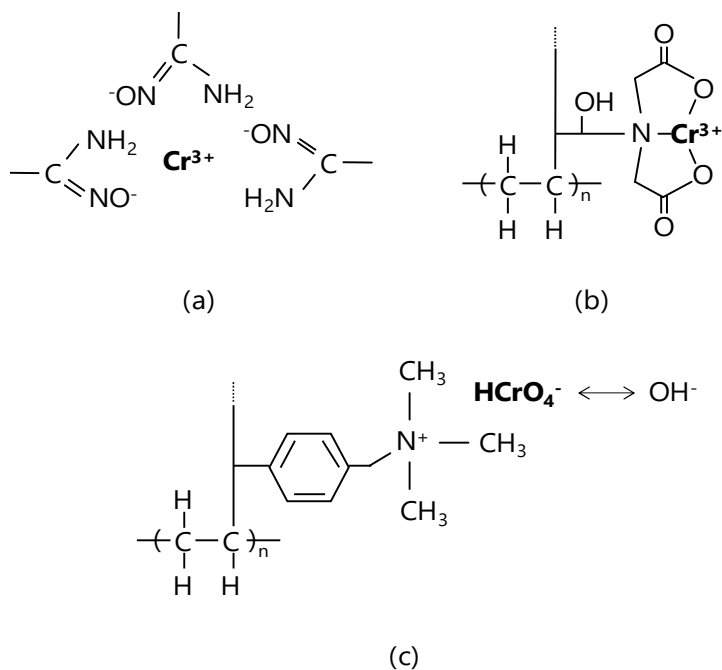


Figure 3-8 Adsorption structures of (a) amidoxime group and Cr(III), (b) iminodiacetic acid group and Cr(III) and (c) quaternary ammonium group and Cr(VI) in weak acidity pH range.

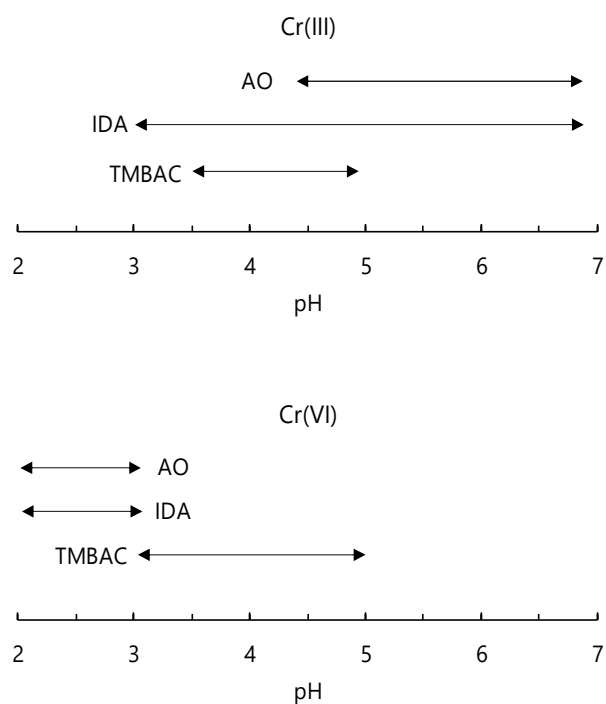


Figure 3-9 Effective pH range for chromium adsorption on AO, IDA and TMBAC.

3-2-2 カラム吸着試験

各吸着材について、実メッキ廃液で想定される pH 5 における吸着挙動を詳細に調べるため、より実使用に近い評価方法であるカラム吸着試験を実施した。

pH 5 に調整した 10 mg/L の Cr(III) 及び 0.1 mg/L の Cr(VI) を、AO を充填したカラムに $SV600 \text{ h}^{-1}$ で流し、カラムからの流出液はフラクションコレクターを用いて分画し、ICP-OES によりクロムイオン濃度を測定した。このときの破過曲線を Figure 3-10 に示した。バッチ吸着試験の結果同様、pH 5 において AO は Cr(VI) をほとんど吸着せず、すぐに飽和吸着容量に達した。一方、Cr(III) について、環境省が定める全クロム含有量の一般排水基準²⁾である 2 mg/L (つまり、 $C/C_0=0.2$) を破過点とすると、BV1200 まで Cr(III) を除去でき、式(3-5)により算出した破過容量は、0.5 mmol/g であった。次に、IDA を充填したカラムに、pH 5 に調整した 10 mg/L の Cr(III) を流したときの破過曲線を Figure 3-11 に示した。IDA は AO と同様の傾向を示し、Cr(III) に対して高い吸着容

量を有し、式(3-5)に従い算出された破過容量は 0.5 mmol/g であった。TMBAC をカラムに充填し、pH 5 に調整した 0.1 mg/L の Cr(III) 及び 10 mg/L の Cr(VI) 水溶液をそれぞれ通液した際の破過曲線を Figure 3-12 に示した。Cr(III) 濃度は比較的良かったものの、すぐに流出液中に Cr(III) が検出され、飽和吸着容量に達した。式(2-4)に従い算出した TMBAC の Cr(III) の飽和吸着容量は 2.1 mmol/g であり、ほとんど吸着しないことが分かった。一方、Cr(VI) については、一般排水基準²⁾である 0.05 mg/L ($C/C_0=0.05$) を破過点とした場合、BV6000 以上吸着したことから、TMBAC については Cr(VI) に対して高い親和性を持つことがわかった。pH 5 における Cr(VI) は 1 価 (HCrO_4^-) 及び 2 価 (CrO_4^{2-}) の陰イオンとして溶存していたため、実際の吸着容量は理論値(3.6 mmol/g)よりも低くなったと考えられた。

以上より、実使用に近い形でのカラム吸着において、実際のメッキ廃液の pH として想定される pH 5 の状況下では、AO 及び IDA により Cr(III) を、TMBAC により Cr(VI) を各々選択的に吸着できることがわかった。

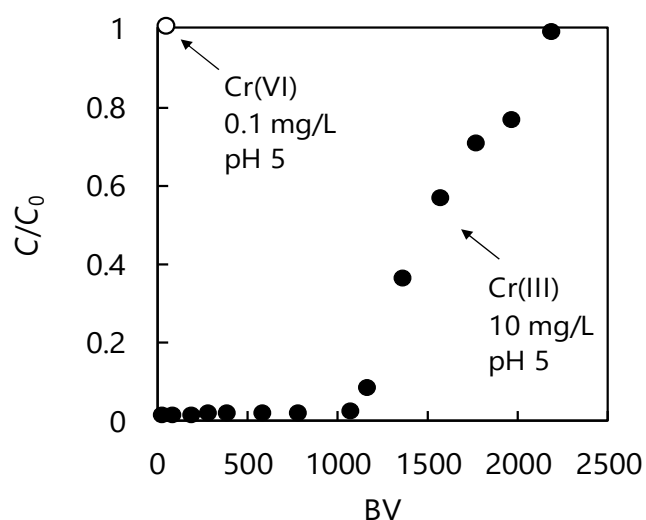


Figure 3-10 The adsorption behavior of AO (●: Cr(III), ○:Cr(VI)); inflow concentration, 10 mg/L for Cr(III) and 0.1 mg/L for Cr(VI); flow rate, SV 600 h⁻¹; room temperature.

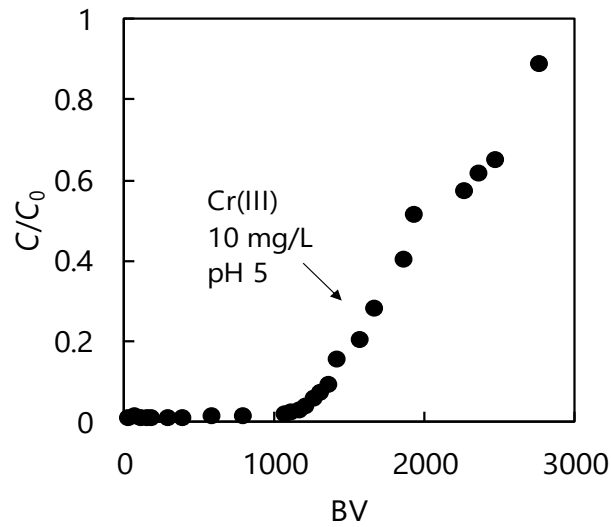


Figure 3-11 The adsorption behavior of IDA; inflow concentration, 10 mg/L for Cr(III); flow rate, SV 600 h⁻¹; room temperature.

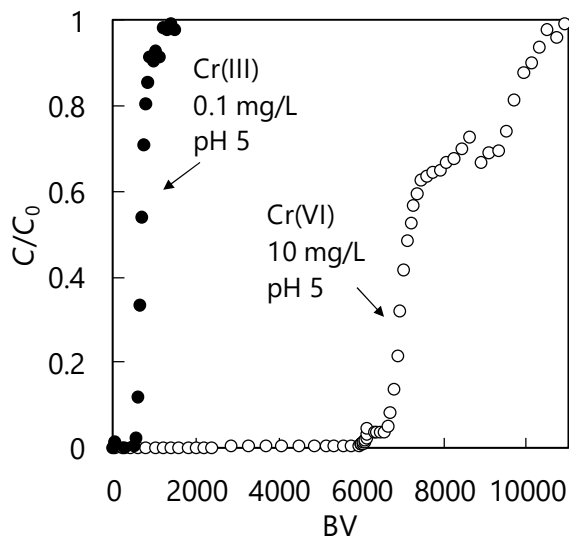


Figure 3-12 The adsorption behavior of TMBAC (●: Cr(III), ○:Cr(VI)); inflow concentration, 0.1 mg/L for Cr(III) and 10 mg/L for Cr(VI); flow rate, SV 600 h⁻¹; room temperature.

3-2-3 溶離試験

吸着材の再利用と吸着したクロムの金属資源としての活用を目指し、吸着後の吸着材から Cr(VI)を脱着する溶離試験を実施した。TMBAC に導入した第四級アンモニウム基は陰イオン交換基であるため、Cl⁻や OH⁻と第四級アンモニウム基に吸着した Cr(VI)を再びイオン交換することで、Cr(VI)を回収することができる。予備実験として、Cr(VI)を吸着させた TMBAC を水酸化ナトリウム(1 M) 10 mL に浸漬したところ、Cr(VI)の溶離率はおおよそ 70 %であり、吸着材を再利用した際に吸着量が低下する可能性があることがわかった。そこで、3-2-1)のバッチ吸着試験により得られた知見を元に Cr(VI)の脱着に使用できると考えられた硝酸を溶離液として用いることとした。

Cr(VI)が吸着した TMBAC 充填カラムに 1M 硝酸を流量 SV600 h⁻¹で送液し、Cr(VI)の溶離を行い、その結果を Figure 3-13 に示した。吸着材中の Cr(VI)は硝酸との接触で瞬時に溶出し、BV30(溶離時間として 2 min)において最大 400 mg/L の濃度に達した。最大濃度に達した後はテーリングがなく、通液量 BV600 までに完全に溶離できることがわかった。

吸着材の再利用の効率性を考慮すると、BV300 程度で溶離試験を終え、次の再吸着試験に展開することが効率的と考えられた。このときの溶出液中の Cr(VI)濃度は 220 mg/L であり、吸着試験に用いた Cr(VI)水溶液の濃度は 10 mg/L であったことから、22 倍に濃縮できることがわかった。これは廃液量の減容化に繋がる環境浄化・保全の手法として有効な手法になると期待が持てる。

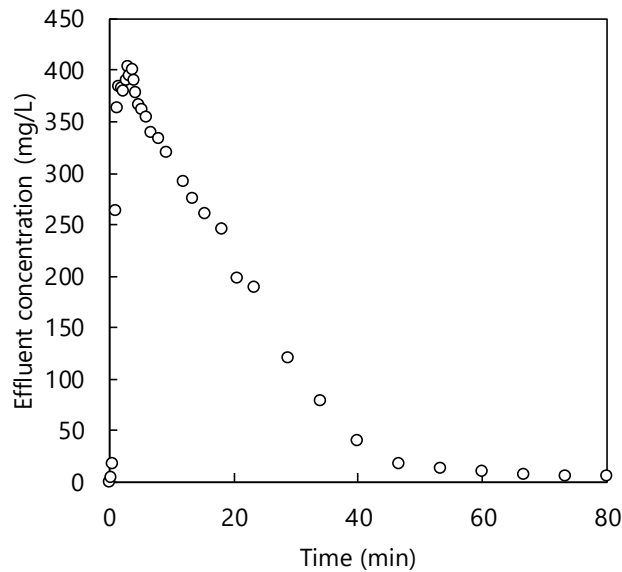


Figure 3-13 Cr(VI) elution from TMBAC by 1 M HNO₃. Flow rate, SV600 h⁻¹; at room temperature.

3-2-4 メッキ廃液を用いたカラム吸着試験

本研究で作製した吸着材が実際の排液処理に利用可能かどうか調べるため、メッキ工場から排出された主成分がCr(VI)の廃液を用いたカラム吸着試験を行った。本廃液は主成分がCr(VI)であるということ以外は、メーカーからの開示情報はなかった。廃液のpHは5.5であった。

pH 5 付近で Cr(VI)を吸着可能なグラフト率 200 %、官能基密度 3.5 mmol/g の TMBAC を用いて 2-4-5 に従いカラム吸着試験を行った際の破過曲線を Figure 3-14 に示した。初期の流出液から価数不明のクロムイオンが検出され完全に除去できず、破過曲線の形状が 2 段階になっていることから、BV1200 までに検出されているクロムは Cr(III)であると考えられた。そこで、pH 5 付近で Cr(III)を吸着可能なグラフト率 200 %、官能基密度 2.1 mmol/g の IDA と TMBAC を同一のカラムに充填し、再度カラム吸着試験を実施した。そのときの破過曲線を Figure 3-15 に示した。その結果、TMBAC のみでは除去できなかった吸着初期のクロムイオンを完全に除去でき、BV2500 まで基準値以下の濃度に抑えることができた。

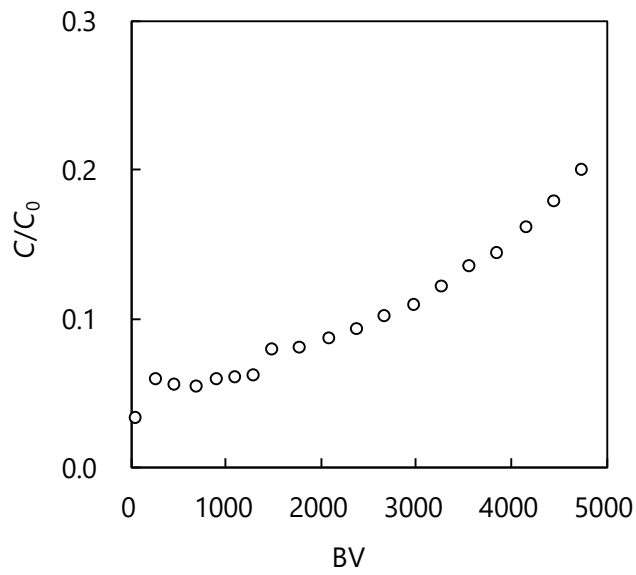


Figure 3-14 The adsorption behavior of TMBAC to actual plating waste liquid; inflow concentration, 3.8 mg/L of total chromium; pH 5.5, flow rate, SV 200 h⁻¹; room temperature.

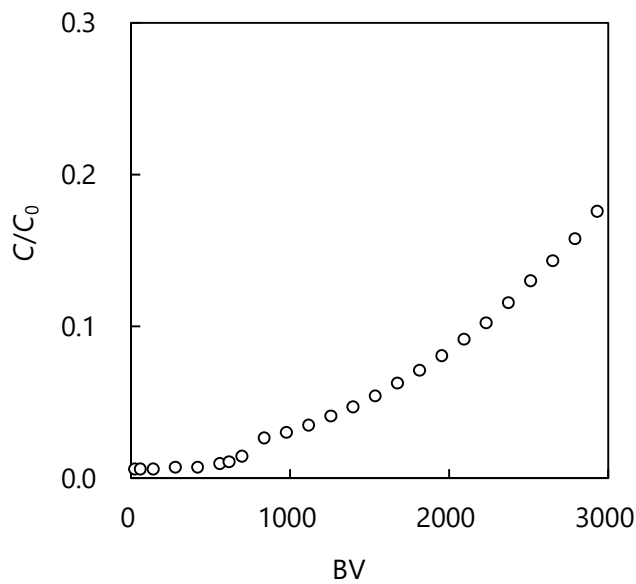


Figure 3-15 The adsorption behavior of TMBAC and IDA to actual plating waste liquid; inflow concentration, 4.2 mg/L of total chromium; pH 5.5, flow rate, SV 200 h⁻¹; room temperature.

4 結論

Cr(VI)を含む排水処理に伴い発生する廃棄物を減容化するため、放射線グラフト重合によりメッキ廃液で想定される pH 5 において機能する窒素含有リガンドを導入したグラフト吸着材を作製し、以下の成果を得た。

- 1) グラフト重合反応は定量的に進行し、FTIR / ATR により、AO にはアミドオキシム基、IDA にはイミノニ酢酸基、TMBAC には第四級アンモニウム基がそれぞれ導入されたことを確認した。
- 2) バッチ吸着試験により、水溶液中に溶存する低濃度のクロムを効率よく選択的に吸着でき、かつ広い pH 範囲で機能する吸着材を作製し、使用状況に合わせたクロム吸着材を容易に選定できる指針を示すことができた。
- 3) カラム吸着試験について、pH 5 における AO の Cr(III)に対する破過容量は 0.5 mmol/g、IDA の Cr(III)に対する破過容量は 0.5 mmol/g、TMBAC の Cr(VI)に対する破過容量は 2.1 mmol/g と、高い値であり、TMBAC に吸着した Cr(VI)を少量の硝酸により脱着し、初濃度の 22 倍に濃縮した溶液として回収できた。
- 4) TMBAC と IDA を組み合わせることで、メッキ工場から排出されたクロム実廃液を基準値以下の濃度にすることができた。

5 参考文献

- 1) M. Costa and C. B. Klein, **36**, 155–163 (2006).
- 2) 排水基準を定める省令, 昭和 46 年 6 月 21 日, 総理府令第 35 号 (1971).
- 3) S. Golbaz, A. J. Jafari, M. Rafiee and R. R. Kalantary, *Chem. Eng. J.*, **253**, 251–257 (2014).
- 4) A. Martín-Domínguez, M. L. Rivera-Huerta, S. Pérez-Castrejón, S.E. Garrido-Hoyos, I.E. Villegas-Mendoza, S. L. Gelover-Santiago, P. Drogui and G. Buelna, *Sep. Purif. Technol.*, **200**, 266–272 (2018).
- 5) W. Duan, G. Chen, C. Chen, R. Sanghvi, A. Iddya, S. Walker, H. Liu, A. Ronen and D. Jassby, *J. Membr. Sci.*, **531**, 160–171 (2017).
- 6) A. S. Dharnaik and P. K. Ghosh, *Environ. Technol.*, **35**, 2272–2279 (2014).
- 7) S. Rengaraj, K. H. Yeona and S. H. Moon, *J. Hazard. Mater.*, **87**, 273–287 (2001).
- 8) M. H. Dehghani, D. Sanaei, I. Ali and A. Bhatnagar, *J. Mol. Liq.*, **215**, 671–679 (2016).
- 9) U. Habiba, T. A. Siddique, T. C. Joo, A. Salleh, B. C. Ang and A. M. Afifi, *Carbohydr. Polym.*, **157**, 1568–1576 (2017).
- 10) F. Fu and Q. Wang, *J. Environ. Manag.*, **92**, 407–418 (2011).
- 11) L. Khezami and R. Capart, *J. Hazard. Mater.*, **123**, 223–231 (2005).
- 12) V. K. Gupta, S. Agarwal and T. A. Saleh, *Water Res.*, **45**, 2207–2212 (2011).
- 13) U. K. Garg, M. P. Kaur, V. K. Garg and D. Sud, *J. Hazard. Mater.*, **140**, 60–68 (2007).
- 14) H. Gu, S. B. Rapole, J. Sharma, Y. Huang, D. Cao, H. A. Colorado, Z. Luo, N. Haldolaarachchige, D. P. Yong, B. Walters, S. Wei, and Z. Guo, *RSC Adv.*, **2**, 11007–11018 (2012).
- 15) P. Kampalanonwat and P. Supaphol, *ACS Appl. Mater. Int.*, **2**, 3619–3627 (2010).
- 16) B. Qiu, C. Xu, D. Sun, H. Wei, X. Zhang, J. Guo and S. Wei, *RSC Adv.*, **4**, 29855–29865 (2014).
- 17) T. Mayer-Gall, K. Opwis and J. S. Gutmann, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 386–394 (2015).

- 18) J. Wang, K. Pan, E. Giannelis and B. Bao, *RSC Adv.*, **3**, 8978–8987 (2013).
- 19) M. Barsbay, P. A. Kavaklı and O. Güven, *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 227–232 (2010).
- 20) M. M. Nasef, O. Güven, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 1597–1656 (2012).
- 21) N. K. Goel, V. Kumar, N. Misra and L. Varshney, *Carbohydr. Polym.*, **132**, 444–451 (2015).
- 22) S. K. Verma and I. Kaur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 1506–1512 (2012).
- 23) C. Li, Y. Zhang, J. Peng, H. Wu, J. Li and M. Zhai, *Radiat. Phys. Chem.*, **81**, 967–970 (2012).
- 24) Y. Ueki, N. H. Mohamed, N. Seko and M. Tamada, *Int. J. Org. Chem.*, **1**, 20 (2011).
- 25) T. Kawai, K. Saito, K. Sugita, T. Kawakami, J. Kanno, A. Katakai, N. Seko and T. Sugo, *Radiat. Phys. Chem.*, **59**, 405–411 (2000).
- 26) N. Seko, A. Katakai, M. Tamada, T. Sugo and F. Yoshii, *Sep. Sci. Tech.*, **39**, (16) 3753–3767 (2005).
- 27) T. Kawai, K. Saito, K. Sugita, A. Katakai, N. Seko, T. Sugo, J. Kanno and T. Kawakami, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2910–2915 (2000).
- 28) M. Omichi, Y. Ueki, N. Seko and Y. Maekawa, *Polymers*, **11**, 1373 (2019).
- 29) C. D. Palmer and P. R. Wittbrodt, *Environmental Health Perspectives*, **92**, 25–40 (1991).

第 4 章 繊維状アミドオキシム型グラフト吸着材を用いた 6 価クロムの吸着及び還元に関する研究

1 緒言

第 3 章では、窒素含有官能基を有するアミドオキシム型(AO)、イミノ二酢酸型(IDA)、第四級アンモニウム型(TMBAC)吸着材を作製し、3 種類の吸着材(もしくは、性能が似た AO または IDA のいずれかと TMBAC の組み合わせ)を用いることで広い pH 範囲で水中に溶存する Cr(III)及び Cr(VI)を除去することができたことを報告した。このとき、AO 及び IDA を用いた pH 2~pH 3 の低 pH 条件下での吸着試験では Cr(VI)が優先的に吸着されたが、より高濃度の Cr(VI)水溶液に吸着材を浸漬すると、Figure 4-1 に示すように吸着材の色が Cr(III)由来の色(Cr(III)水溶液の色は暗紫~暗緑)に変化したことが観察された。これは、Cr(VI)の価数が何らかの要因で変化したことが考えられた。この現象は AO 及び IDA のみに観察され、pH 2 において Cr(VI)を吸着させた TMBAC は Cr(VI)由来の黄色のままであった。この結果を受け、第 4 章では、吸着材中の吸着元素の価数変動の有無について詳細を調べることにした。

金属元素の価数を判別可能な分析方法として、触媒等の金属元素の化学状態をリアルタイムで評価可能なその場 X 線吸収微細構造測定¹⁻⁴⁾(*in-situ* XAFS)が知られている。そこで、XAFS 測定により得られる吸収スペクトルを解析することでクロムの価数を判別できると考えた。しかし、*in-situ* XAFS 測定に関するこれまでの報告^{5,6)}は、無機化合物中のクロムを対象にしたものであり、有機化合物中のクロムを測定した例はなく、グラフト吸着材中のクロムの XAFS スペクトルの測定は新たな試みとなる。

本研究では、グラフト吸着材に吸着したクロムの価数を XAFS 測定によりリアルタイムに測定し、Cr(VI)から Cr(III)への還元に必要な時間スケールを調べた。これにより、有害な Cr(VI)を吸着材に無害な Cr(III)として固定化するための処理時間を見積もることができ、実際に運用する場合の指標とすることができる。なお、透過法による測定は試料の厚みに制限があり、かつ吸着材中のクロムの濃度を高濃度にする必要があるため、高密度に官能基を導入可能な AO を採用した。また、第 3 章では、グラフト重合の工程で AN 及び MAA を共重合したが、本研究では MAA 由来のカルボン酸による

影響を除外し、アミドオキシム基とクロムの相互作用のみを観察するため、AN のみを効率的にグラフト重合する方法としてエマルジョン重合を検討した。



Figure 4-1 Photograph of the adsorbents (a) AO after adsorption of Cr(VI) at pH 2, (b) IDA after adsorption of Cr(VI) at pH 2 and (c) TMBAC after adsorption of Cr(VI) at pH 2.

2 実験

2-1 基材及び試薬

2-1-1 基材

高分子基材として、繊維径 13 μm のポリプロピレンを芯、ポリエチレンを鞘とした芯鞘構造の繊維からなる厚さ 0.1 mm の不織布 (EX02、倉敷繊維加工製) を使用した。

2-1-2 試薬

反応性モノマーとして、アクリロニトリル (AN) (関東化学製) を使用した。機能化には塩化ヒドロキシルアンモニウム (関東化学製) を使用した。乳化剤としてポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート (Tween 80) (関東化学製) を使用した。吸着試験及び元素濃度測定には Cr(III) 標準原液 (1000 mg/L、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$ (0.1 mol/L)) 溶液、関東化学製) 及び Cr(VI) 標準原液 (1000 mg/L、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{HNO}_3$ (0.01 mol/L)) 溶液、関東化学製) を使用した。XAFS 分析に用いる標準液の調製には硝酸クロム ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) 及びニクロム酸カリウム ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) を用いた。pH の調整には硝酸 (Ultrapur-100、関東化学製) 及び水酸化ナトリウム溶液 (1M、関東化学製) を使用した。洗浄には、メタノール (太陽化学製) とジメチルスルホキシド (DMSO、関東化学製) を使用した。

2-2 評価装置

- 1) 走査型電子顕微鏡 (SEM) : SEMDX Type N 日立製作所製
- 2) 赤外分光光度計 (FT-IR) : Frontier T パーキンエルマー製
- 3) 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) : Optima8300 パーキンエルマー製

2-3 アミドオキシム型吸着材 (AO-ad) の合成

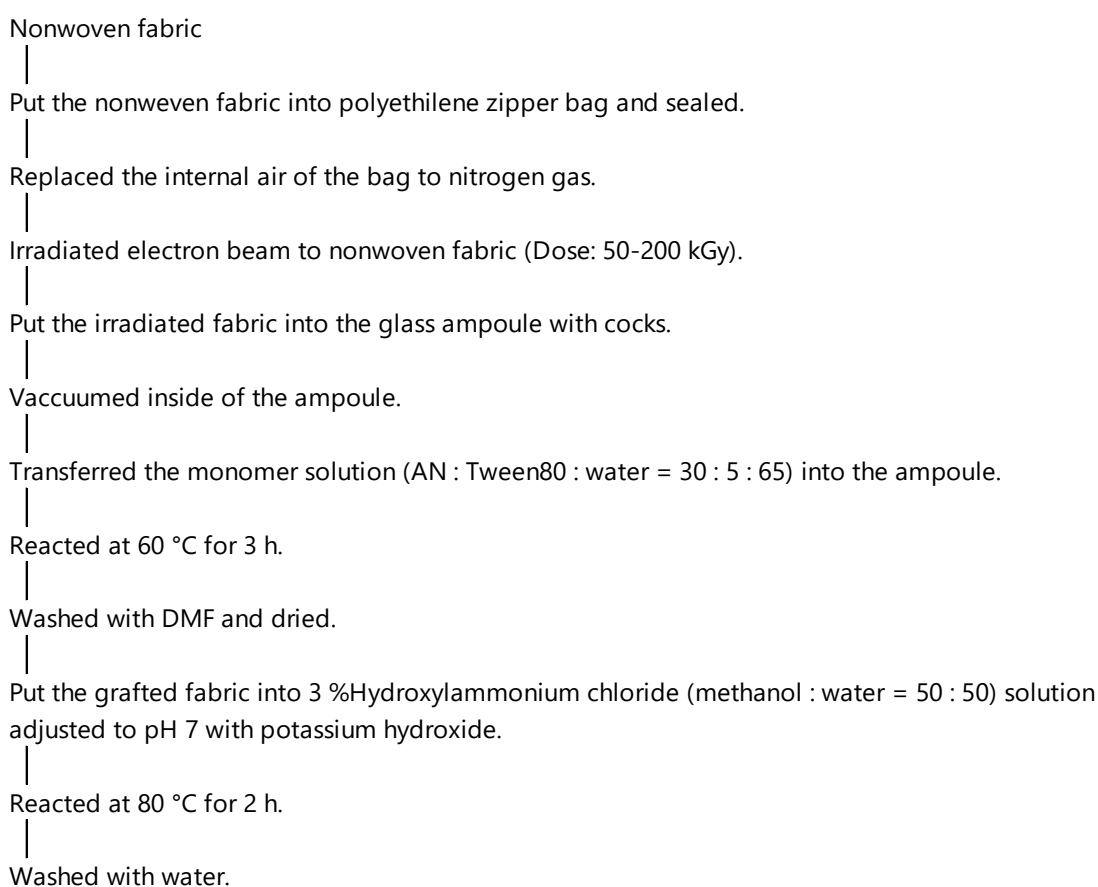
2-1-1 の基材を所定の大きさに切り、重量を測定し、ポリエチレン製のジップ付袋に入れ、袋内部の空気を窒素置換して密封した。電子線照射は、国立研究開発機構量子科学研究開発機構高崎量子研究所で実施した。ラジカルの減衰を防ぐため、ドライアイス冷却下 (-79 °C) で 3 MeV、2.0 mA の条件で総吸収線量が 50~200 kGy となるように電子線を照射した。照射時及び照射後のラジカルの失活を抑制するため、ドライアイス冷却下 (-79 °C) で電子線照射を行った。電子線照射した不織布をガラス製コック付きアンプルに入れ、コックを通じてアンプル内部を脱気し、真空状態にした。重量比で AN : Tween 80 : 精製水 = 30 : 5 : 65 となるようにモノマー溶液を調製し、ホモジナイザーを用いて乳化した後、窒素ガスで脱酸素化した。このモノマー溶液を、コックを通じてアンプル内に移送し、照射した不織布がモノマー溶液に浸かるように接触させ、60 °C の恒温水槽中で 3 h 反応させた。反応後、アンプルを恒温水槽から取り出し、コックを開けて反応を止め、不織布から残留モノマーとホモポリマーを除去するため DMSO で洗浄した。残留した DMSO をメタノールで洗浄した後、60 °C に設定した真空乾燥機で不織布を乾燥し、乾燥後の重量を測定し、モノマーの付与率をグラフト率として式(2-1)に従い算出した。

精製水に塩化ヒドロキシルアンモニウムを溶解し、メタノールを加え、3 %塩化ヒドロキシルアンモニウム(メタノール : 精製水 = 50 : 50)^{7,8)}溶液を調製した。水酸化カリウムを用いて pH 7 に調整した 3 %塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液に AN をグラフト重合した不織布を浸漬し、80 °C に設定した恒温水槽中で 2 h 反応させ、グラフト重合により導入したシアノ基をアミドオキシム基にし、アミドオキシム型吸着材 (AO-ad) を得た。得られた試料を精製水で洗浄し、乾燥した後、試料中のアミドオキシム基の導

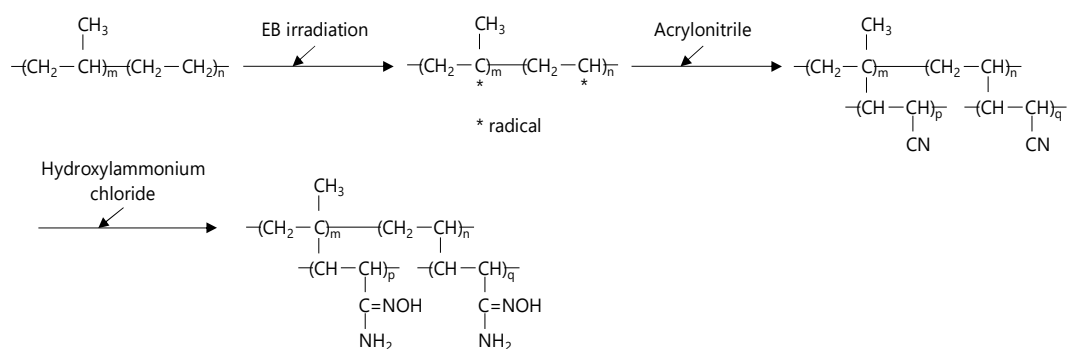
入量をアミドオキシム基密度として式(3-1)に従い算出した。

また、親水性を向上させるため、得られた吸着材を 2.5 %水酸化カリウム水溶液に浸漬し、80 °C に設定した恒温水槽中で 30 min 加熱し、コンディショニングを行った。その後、洗浄液が中性になるまで水で洗浄し、吸着試験に用いた。

なお、AO-ad の合成スキーム及び化学反応のスキームを Scheme 4-1 及び Scheme 4-2 にそれぞれ示した。



Scheme 4-1 Schematic diagram of a lab-scale operation for grafting of AN onto a nonwoven fabric by radiation graft polymerization and subsequent introducing amidoxime groups.



Scheme 4-2 Scheme of chemical reaction of synthesis of AO-ad.

2-4 吸着材の物性及び吸着性能評価

2-4-1 SEM による表面観察

電子線照射前後の不織布基材及び 2-3 で得られた AO-ad を観察試料として用いた。試料台に導電性両面カーボンテープを貼り、その上に 1 mm 角に切った試料を乗せ、カーボンテープに固定した。その後、イオンスパッタを用いて試料に金を蒸着させ、SEM により繊維の表面の状態を観察した。

2-4-2 バッチ吸着試験

AO-ad のクロムの価数による選択性及び pH 依存性を調べるためにバッチ法による吸着試験を実施した。硝酸及び水酸化ナトリウムを用いて pH 2 から pH 5 に調整した 10 mg/L の Cr(III)及び Cr(VI)水溶液 50 mL に対し、20 mg の AO-ad を浸漬し、それぞれ 10、20、40、60、90 及び 120 分間攪拌した後吸着材を取り出し、一定量をメンブランフィルターでろ過し、ICP-OES に供する試料溶液とした。試料溶液中のクロムイオン濃度は ICP-OES を用いて測定し、吸着容量を計算した。

2-4-3 カラム吸着試験

バッチ吸着試験において最も吸着容量が大きかった pH 2 の Cr(VI)水溶液に対する吸着材の吸着容量を調べるため、カラム吸着試験を実施した。内径 7 mmφ のカラムに、直径 7 mm の円型に切り抜いた各吸着材を 20 枚充填した。このときの充填体積は 0.83 cm³ であった。硝酸を用いて pH 2 に調整した Cr(VI)水溶液を、ペリスタリックポンプを用いて空間速度 SV70 h⁻¹ の速さでカラムに垂直方向に流し、カラムからの流出液はフラクションコレクターを用いて分画した。空間速度は流速をカラムに充填し

た吸着材の体積で除して算出した。あらかじめ小分けしておいた通液前の液及びカラム流出液の各画分の一定量をメンブランフィルターでろ過し、ICP-AES に供する試料溶液とした。試料溶液中のクロムイオン濃度は ICP-OES を用いて測定し、吸着容量を評価するため、横軸を BV、縦軸を C/C_0 としたグラフを作成した。なお、BV は吸着材に対する通液倍率であり、 C_0 はカラムに通液させる前の水溶液中の金属イオン濃度（初濃度）、 C はカラムを通過した後の水溶液中の金属イオン濃度である。

AO-ad の Cr(VI) に対する破過容量は式(4-1)に従い算出した。

なお、破過点は流出液の濃度が流入液の濃度の 5 % に達する点と定めた。

$$\text{Breakthrough capacity [mmol/g]} = \int_0^{V_{0.05}} (C_0 - C) dV/W_g \quad (4-1)$$

2-4-4 赤外吸収スペクトルの測定

吸着材への官能基の導入を赤外吸収スペクトルにより確認するため、FT-IR を用い、ATR アタッチメントを取り付けて測定した。

2-5 *in-situ* XAFS 測定による AO-ad 中のクロムの化学状態の評価

XAFS 測定は放射光を利用して実施した。得られた特性 X 線吸収端の微細構造を解析し、AO-ad に吸着したクロムの局所構造及び価数に関する情報を調べた。兵庫県播磨市の大型放射光施設 Spring-8 のビームライン BL11XU 及び BL14B1 において、Si(1 1 1)二結晶分光器を用い、Cr-K 吸収端近傍を透過モードで測定し、5980 eV におけるクロムの K 吸収端の XAFS スペクトルを得た。

吸着材中に吸着したクロムの価数を定性するため、標準試料として Cr(III)標準原液及び Cr(VI)標準原液を 100 mM に希釈して用い、XAFS スペクトルを得た。続いて、Figure 4-2 に示したフローセルシステムを使用し、*in-situ* XAFS 測定を実施した。AO-ad が充填されたセルに、硝酸を用いて pH 2 に調整した 10 mg/L の Cr(VI)水溶液を、ペリスタリックポンプを用いて連続的に送液した。

XAFS スペクトルの解析は、IFEFIT パッケージの Athena 及び Artemis ソフトウェアを使用して実施した^{9,10)}。

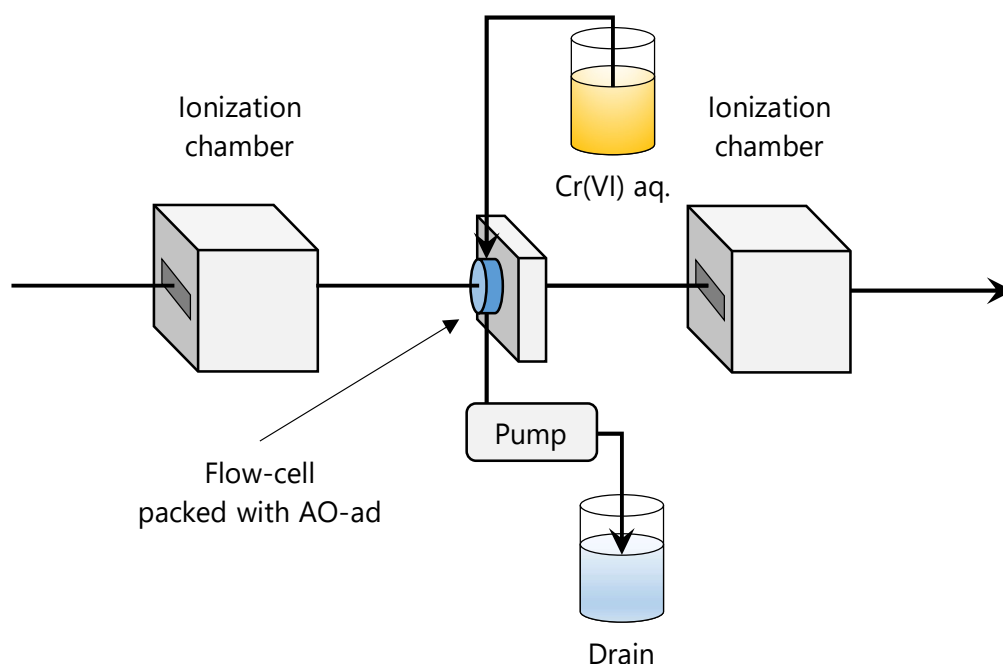


Figure 4-2 Schematic diagram of the *in-situ* XAFS adsorption system for studying the chromium reduction behavior in the AO-ad.

3 結果及び考察

3-1 吸着材の合成

放射線グラフト重合では、重量比で AN : Tween 80 : 精製水 = 30 : 5 : 65 のエマルジョンと不織布基材を 60 °C の恒温水槽中で 3 h 反応させ、AN を基材にグラフト重合した。得られた重合物を AN-g とする。AN-g のグラフト率は式(2-1)に従い算出し、総吸収線量とグラフト率の関係を Figure 4-3 に示した。不織布基材と AN エマルジョンの反応は、総吸収線量 50~200 kGy の範囲で進行し、総吸収線量 200 kGy においてグラフト率は 301 %に達した。総吸収線量の増加に伴うグラフト率の増加は、放射線グラフト重合に関するこれまでの報告¹¹⁻¹³⁾と一致していた。グラフト率の増加は、不織布中に生成したフリーラジカル数の増加に起因し、ラジカルを起点としてグラフト重合が伝播したことが示唆された。

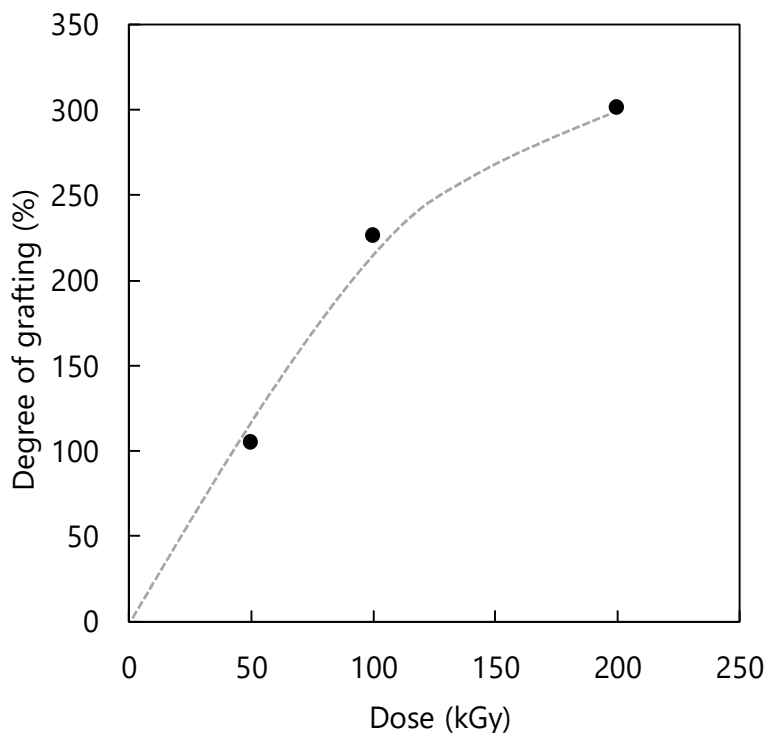


Figure 4-3 Dose dependence of degree of grafting (Dg) during radiation-induced graft polymerization of AN (monomer solution composition: 30 % AN, 5 % Tween 80, and 65 % water; grafting time: 3 h; grafting temperature: 60 °C).

3-2 吸着材の物性及び性能評価

3-2-1 SEM による表面観察

吸着試験に使用する AO-ad の適切なグラフト率を決定するため、グラフト重合前後の繊維表面を観察した。Figure 4-4 にグラフト重合前の不織布及び様々なグラフト率の AN-g の写真及び SEM による二次電子像を示した。また、Table 4-1 に、各試料を作製した際の条件を示した。

PE/PP 繊維はグラフト重合後も繊維の形状を保っており、グラフト率の増加に伴い繊維の直径は 13 μm (Figure 4-4 (a)-1) から 25 μm (Figure 4-4 (b)-4) に増加した。グラフト重合後、得られた AN-g は黄変し (Figure 4-4 (b)-1)、グラフト重合が進行したことが視覚的に確認された。また、グラフト率 301 % の繊維の表面に亀裂があること

が SEM により確認された (Figure 4-4 (b)-4)。同じ線量 (200 kGy) を照射した基材には損傷がなかったことから (Figure 4-4 (a)-2)、グラフト率の増加によってポリマーマトリックスに亀裂が生じたと考えられた。グラフト重合中、反応が進行するにつれて繊維が同心円状に膨張し、円の外側と内側の伸長速度に差が生じ、繊維が局所的に収縮して損傷が生じたと考えられた。また、繊維は PP の芯の周囲に PE がコーティングされた形状をしており、グラフト重合がより促進した PE 部位が損傷したと考えられた。

以上に基づき、グラフト率 226 % の AN-g をその後の AO 化に使用した。AO 基の導入量は吸着材 1 g あたり 5.9 mmol に達したが、AO 基の導入量は、シアノ基の含有量と比較して小さくなった。この理由として、高温 (80 °C) で反応したことにより副反応が生じ、AO 基がイミドニオキシム基またはヒドロキサム酸に変換されたことが考えられた¹⁴⁾。

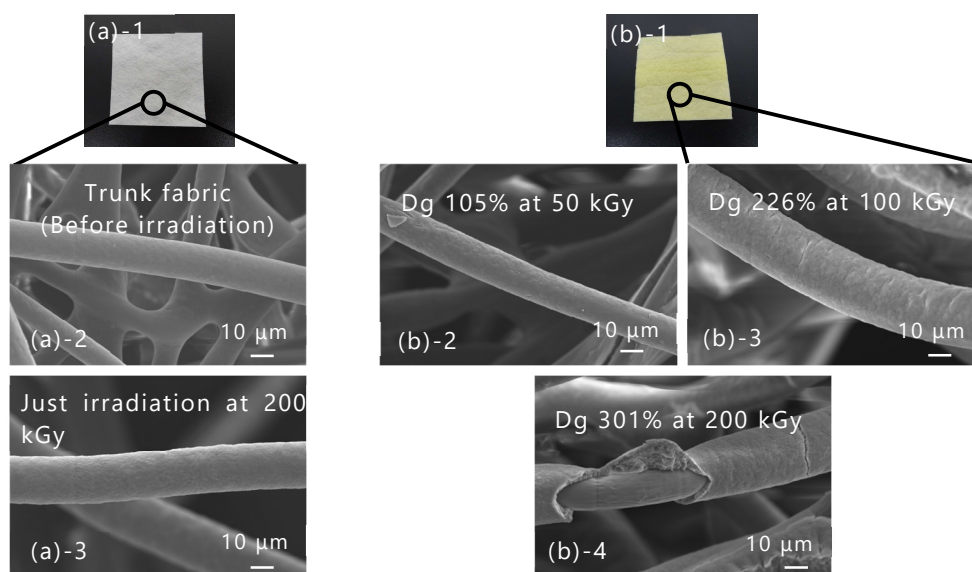


Figure 4-4 Appearance of fibrous PE/PP trunk nonwoven fabric and AN-grafted fabrics (AN-g) with various Dg. Photographs of (a)-1 trunk fabric and (b)-1 AN-g. SEM images of (a)-2 trunk fabric before irradiation, (a)-3 trunk fabric after irradiation at 200 kGy, (b)-2 AN-g after irradiation at 50 kGy (Dg 105%), (b)-3 AN-g after irradiation at 100 kGy (Dg 226%), and (b)-4 AN-g after irradiation at 200 kGy (Dg 301%).

Table 4-1 AN grafting conditions and Dg.

	Sample	Dose (kGy)	Dg (%)
a-1	Trunk fabric	0	—
a-2	Trunk fabric	200	—
b-1	AN-grafted fabric	—	—
b-2	AN-grafted fabric	50	105
b-3	AN-grafted fabric	100	226
b-4	AN-grafted fabric	200	301

3-2-2 バッチ吸着試験

異なる pH の溶液に AO-ad を浸漬・攪拌したときのクロムの吸着容量を Figure 4-5 に示した。AO-ad は、pH 2 において Cr(VI) を、pH 5 において Cr(III) を選択的に吸着し、本研究において作製したアミドオキシム基のみの吸着材でも、第 3 章で作製した吸着材と同様の傾向を示したため、Cr(VI) の還元にはアミドオキシム基の関与が示唆された。

金属が水に溶けると、その金属固有の色を示すものがあり、そこへ吸着材を浸漬させると、金属イオンを吸着した吸着材の色はその水溶液の色になる場合が多い(例えば、硫酸銅五水和物を溶解した青い水溶液に浸漬すれば、吸着材は青くなる)。また、金属との結合により錯形成し、呈色することも知られている。特に本研究で用いたアミドオキシム基は吸着時にキレート形成をとるため、顕著に呈色することがわかっている。本検討で用いた Cr(III) 水溶液は灰色、Cr(VI) 水溶液は黄色であったが、pH 2 において Cr(VI) を吸着した後の AO-ad の色は黒色になったことから、吸着した Cr(VI) が AO 基によって Cr(III) に還元された可能性が考えられた。なお、バッチ吸着試験後の AO-ad 及び Cr(III) 水溶液の色を Figure 4-6 に示した。

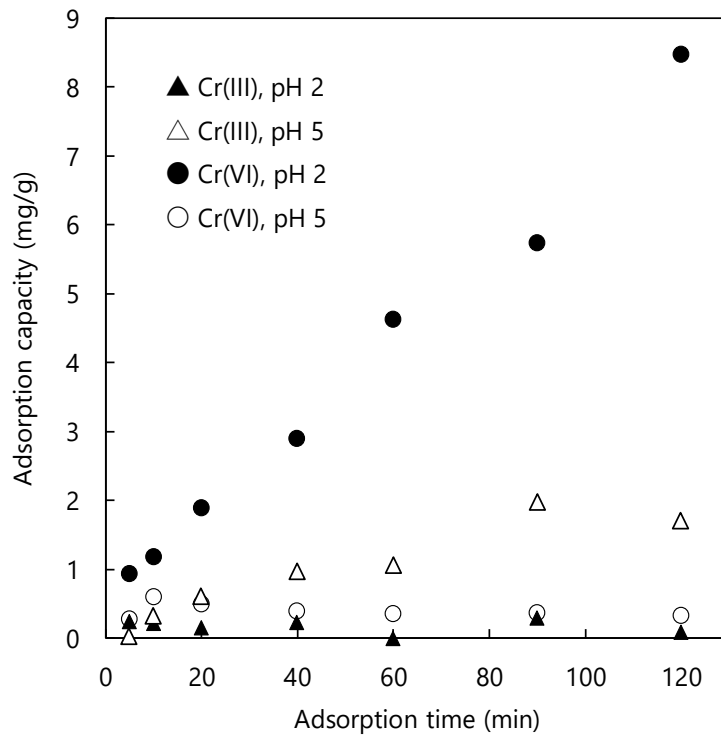


Figure 4-5 Effect of pH on the adsorption capacity of the AO-ads for chromium(III) and chromium(VI) during batch adsorption. Initial chromium solution 10 mg/L, volume, 50 mL, density of functional groups, 5.9 mmol/g for AO-ad; room temperature.

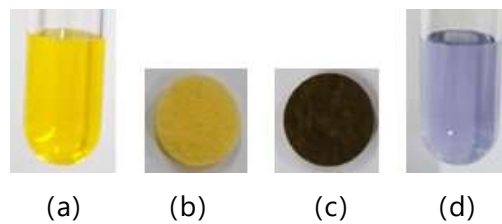


Figure 4-6 Color change of AO-ad before and after adsorption test.

- (a) The initial solution color of Cr(VI).
- (b) The AO-ad color before adsorption test.
- (c) The AO ad color after Cr(VI) adsorption test.
- (d) The initial solution color of Cr(III).

3-2-3 カラム吸着試験

pH 2 に調整した 10 mg/L の Cr(VI) 水溶液を、 $SV70\text{ h}^{-1}$ の流量でカラムに供給することにより、カラム吸着試験を実施した。カラム吸着試験の結果を、破過曲線として Figure 4-6 に示した。破過曲線は、BV 及び C/C_0 の関係を示し、 C/C_0 はカラムを通過する前 (C_0) と通過した後 (C) の Cr(VI) 水溶液の濃度比である。今回、破過点は $C/C_0=0.05$ と定めた。破過点における BV は 1264 であり、破過容量は 0.94 mmol/g であった。また、BV 3618 における飽和吸着容量は 1.63 mmol/g であった。カラム吸着試験後の AO-ad の色は Figure 4-6 に示したバッチ吸着試験後と同様に黒色であった。

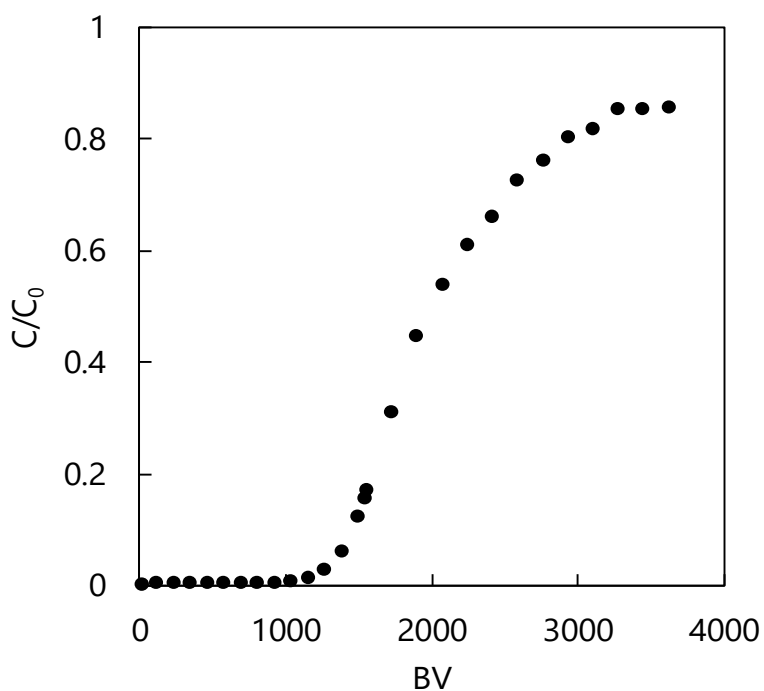


Figure 4-7 Breakthrough curve for the adsorption of chromium(VI) on AO-ad at pH 2.

3-2-4 赤外吸収スペクトルの測定

AO-ad を pH 2 の Cr(VI) 水溶液に浸漬すると、AO-ad の色が徐々に黒みを帯び、飽

和すると AO-ad は全体的に黒変した。Cr(VI)が Cr(III)に還元された場合、pH 2 における Cr(III)に対する吸着選択性が低いため、Cr(VI)を吸着している間にも Cr(III)が溶離していくと考えられたが(溶離すると Cr(III)由来の黒色が抜け落ちる)、色調に変化はなかったため、脱離することはない、吸着されたままであったと考えられた。そこで、FTIR/ATR により、吸着後のアミドオキシム基の構造変化を確認した。Figure 4-8 に、pH 2 の Cr(VI)水溶液に浸漬した後の AO-ad 及び pH 5 の Cr(III)水溶液に浸漬した後の AO-ad の FTIR/ATR スペクトルを示した。Figure 4-8 (a)において、pH2 の Cr(VI)水溶液に浸漬した後の AO-ad については、アミド結合(-CONH₂)に起因する 1,630 cm⁻¹ 及び 1,100 cm⁻¹ のピークが減少し、ニトロ基に起因する 1,560 cm⁻¹ 及び 1,320 cm⁻¹ に新たなピークが観察された。つまり、アミド基(-NH₂)が Cr(VI)によって酸化され、ニトロ基(-NO₂)に変換されたと考えられた。

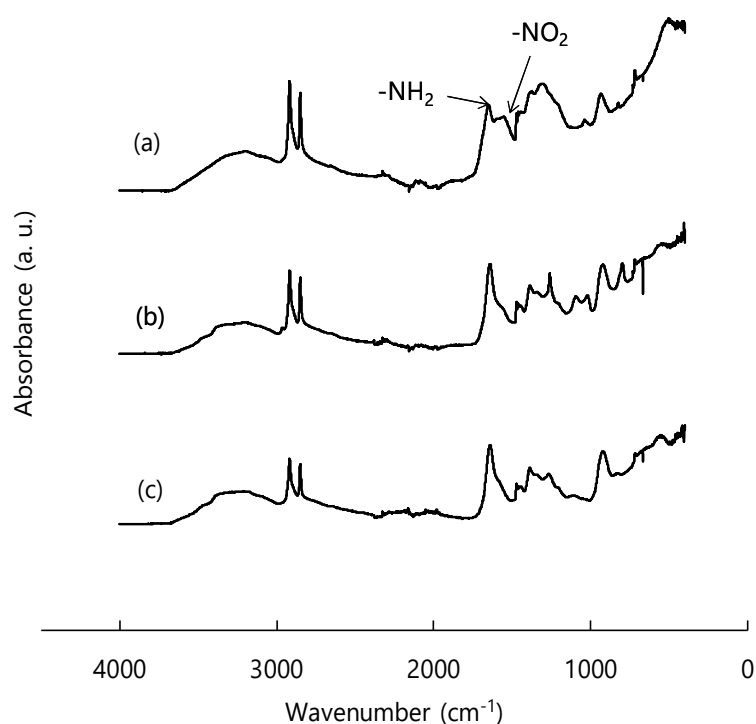


Figure 4-8 FTIR spectra of the AO-ad (a) after adsorption of chromium(VI) at pH 2, (b) after adsorption of chromium(III) at pH 5, and (c) before adsorption (AO-ad).

3-3 *in-situ* XAFS 測定による AO-ad 中のクロムの化学状態の評価

本検討では、標準試料として $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 及び $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (100 mM) 標準液を使用し、XAFS スペクトルを取得した。*in-situ* XAFS 測定においては、pH 2 に調製した 10 mg/L の $\text{Cr}(\text{VI})$ 標準液を、AO-ad が充填した自作のフローセル内に送液後、直ちに測定を開始し、継続的に XAFS スペクトルを取得した。

得られた X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを Figure 4-9 に示した。 $\text{Cr}(\text{III})$ 標準試料 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) 及び $\text{Cr}(\text{VI})$ 標準試料 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) の XANES スペクトルの形状はそれぞれ異なっていた。 $\text{Cr}(\text{III})$ 標準試料の XANES スペクトルについて、Figure 4-9 (a) において長方形で示されているエッジピークの立ち上がりは鋭く、エッジピークの低エネルギー側の領域に見られるプレエッジピークの強度は非常に小さかった。また、6000 eV より高エネルギー側の領域は凹の形状をしていた。対照的に、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 標準試料の XANES スペクトルについて、エッジピークの立ち上がりは $\text{Cr}(\text{III})$ よりも緩やかであり、5980 eV 付近に $\text{Cr}(\text{VI})$ 特有のプレエッジピークを示した。また、6000 eV より高エネルギー側の領域は凸の形状となった。

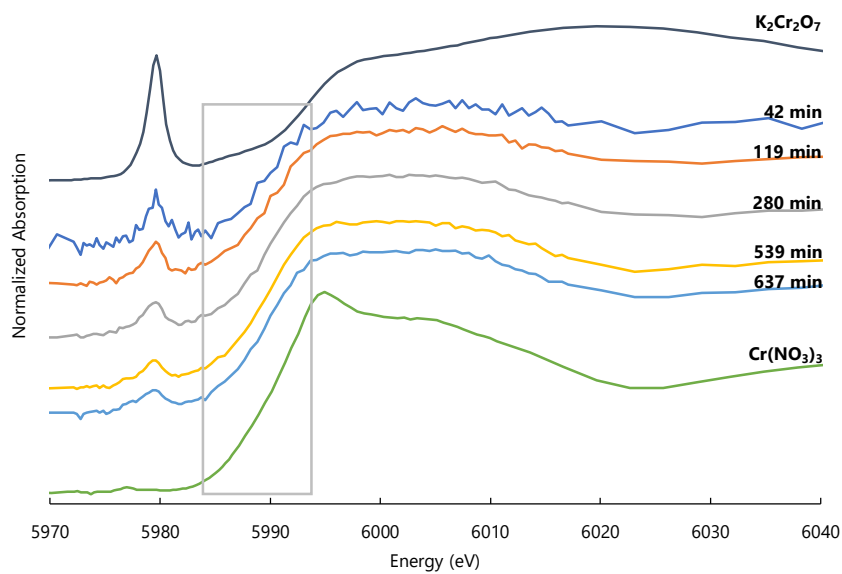
in-situ XAFS 測定において、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 水溶液をフローセルに流し始めてから 42 min 経過した時点で、XAFS 測定で検出可能な濃度まで吸着材中に濃縮でき、最初の XAFS スペクトルが得られた。その後 637 min 継続的にスペクトルを収集した。その結果、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 特有のプレエッジピークの強度が吸着時間の経過とともに徐々に減少する傾向を示し、エッジピークの立ち上がりの勾配 (Figure 4-9 (a) の長方形で示されている部分) が増加したことから、AO-ad 中 $\text{Cr}(\text{VI})$ の割合が減少し、 $\text{Cr}(\text{III})$ の割合が増加したと考えられた。また、Figure 4-9 (a) の長方形で示したエッジピークの半値幅におけるエネルギーを Figure 4-9 (b) に示した。吸着時間が長くなるにつれてエッジピークの半値幅におけるエネルギー値は低エネルギー側にシフトし、 $\text{Cr}(\text{III})$ 標準試料のエッジピークの立ち上がり形状に近づいた。また、 $\text{Cr}(\text{III})$ 標準試料に特有の 6000 eV より高エネルギー側の領域は、最初のスペクトルが検出されたときには既に $\text{Cr}(\text{III})$ 標準試料と同様の傾向を示していた。

さらに、プレエッジピークは $\text{Cr}(\text{III})$ の局所構造の変化も示していると考えられた。通常、 $\text{Cr}(\text{III})$ は八面体構造であり、 $\text{Cr}(\text{VI})$ は四面体構造である。八面体構造の $\text{Cr}(\text{III})$

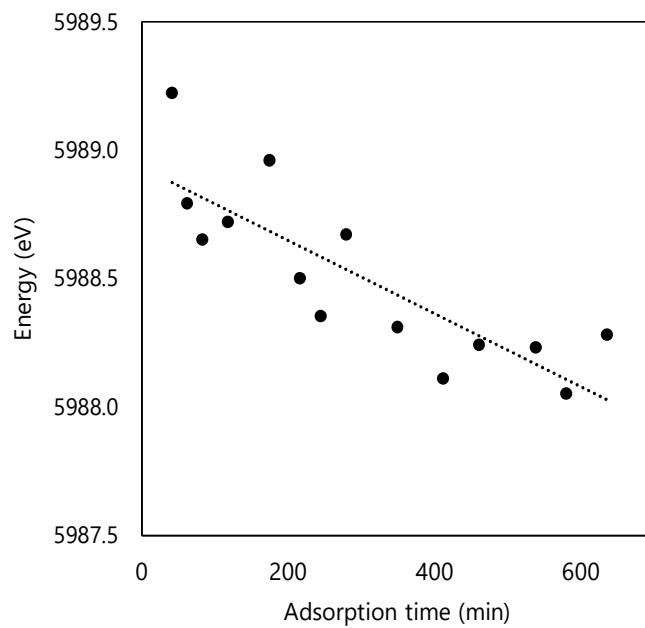
には小さなプレエッジピークが現れるが^{15,16)}、3d 遷移元素の四面体構造のプレエッジピークは、八面体構造のピークよりも大きいことで知られている。今回プレエッジピークの強度が緩やかに減少したことから、はじめ四面体構造であった Cr(III)が、10 h 以上かけてゆっくりと八面体構造に変化したことが考えられた。吸着時間 10 h は Figure 4-7 の BV で表すと 700 に相当し、*in-situ* XAFS 測定中はクロムを脱離することなく吸着し続けたと考えられる。つまり、吸着時間 42 min の時点で、既に Cr(VI)から Cr(III)への還元が始まり、その後も Cr(VI)を吸着し続けたことがわかった。今後の実験では、還元プロセスの初期段階を調査するために、より高濃度の Cr(VI)水溶液を用いて測定を行う必要があると考えられた。

Cr-O 結合距離の経時変化を観察し、AO 基への配位構造を推測するため、Cr(III)標準試料、Cr(VI)標準試料及び *in-situ* XAFS 測定により取得した吸収スペクトルから抽出した K-edge 広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 振動を規格化して求めた $\chi(k)$ に k^3 の重みづけをしてフーリエ変換し、結合距離にピークを持つ動径分布関数を得た。その結果を Figure 4-10 に示した。Cr-O の結合距離は、プレエッジピークの強度が小さくなるにつれ、短くなったことがわかった。Cr(III)標準試料及び Cr(VI)標準試料の Cr-O 結合距離は、それぞれ 1.56 Å 及び 1.22 Å であった。一方、AO-ad に吸着した Cr の Cr-O 結合距離は吸着時間 42 min で 1.47 Å と、標準試料の値の間にあった。結合距離は吸着時間が長くなるにつれて短くなり、吸着時間 637 min には 1.41 Å になった。C.W. Abney ら¹⁷⁾による AO 基と金属イオンの配位の分子構造シミュレーションにより、三座配位よりも二座配位の方が安定しており、金属イオンと配位子供与体との間でより強く結合することが示されている。したがって、AO 基に吸着した Cr がより安定な二座配位を採用したため、結合距離が短くなったと考えられた。

以上より、Cr(III)は、一般的に結合が強く安定性が高い八面体構造を取り、AO 基に二座配位して吸着したことが示唆された。なお、*in-situ* XAFS によりクロムの局所構造の変化を評価している例はなく、価数変動しか評価できない分光光度計¹⁸⁾を用いた手法と比較して、固体高分子中におけるクロムの局所構造の変化の時間軸を評価できたことは本法の大きなメリットである。

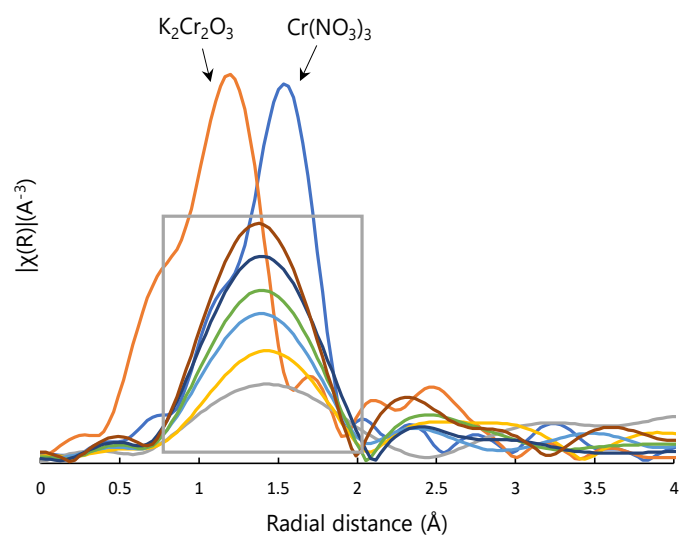


(a)

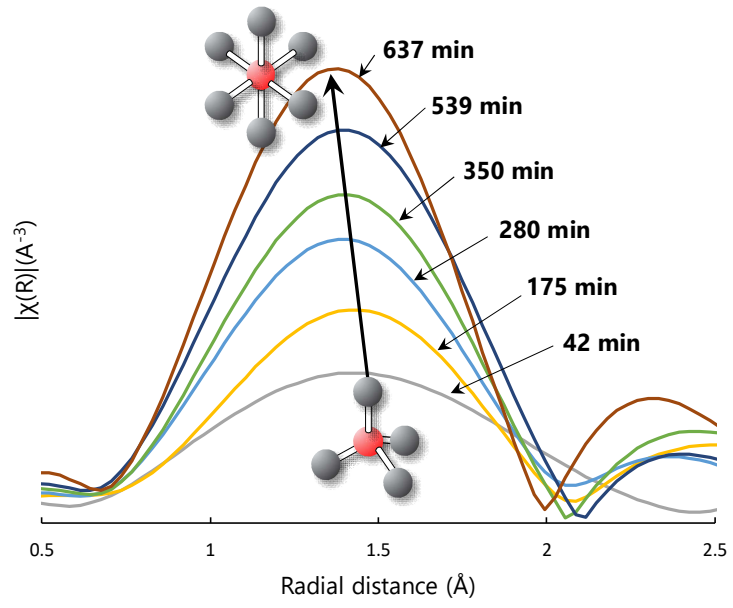


(b)

Figure 4-9 (a) Normalized XANES spectra of chromium standards and chromium(VI) adsorbed on the AO-ads as a function of adsorption time. (b) Energy shift of chromium K-edge at 0.5 in the normalized absorption.



(a)



(b)

Figure 4-10 (a) Fourier-transformed chromium K-edge EXAFS spectra of chromium standards and chromium(VI) adsorbed on the AO-ad as a function of adsorption time. (b) Enlarged view of the energy shift in the area enclosed by the rectangle.

4 結論

放射線グラフト重合により作製したアミドオキシム基を有する繊維状吸着材中で、有害な Cr(VI)が無害な Cr(III)として固定化されるまでの時間を評価するため、吸着材に吸着したクロムの価数の時間変化を *in-situ* XAFS 測定により評価した結果、以下の成果を得た。

- 1) FTIR/ATR により、吸着材中のアミド基が Cr(VI)によって酸化され、ニトロ基が形成されたことを確認した。
- 2) *in-situ* XAFS 測定により、AO-ad に吸着した Cr(VI)の価数は最初のスペクトルが検出された 42 min の時点で Cr (III)の標準試料と同様のスペクトル形状を示しており、還元したことが示唆された。
- 3) 吸着したクロムの局所構造は徐々に変化し、はじめに四面体構造だった Cr(III)は、最終的に八面体構造になり、アミドオキシム基に二座配位し安定化した。吸着材に安定化されるまで 10 h かかることがわかった。

5 参考文献

- 1) J.J. Rehr and R.C. Albers, *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 621–654 (2000).
- 2) J.-D. Grunwaldt, A.M. Molenbroek, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe and B.S. Clausen, *J. Catal.*, **194**, 452–460 (2000).
- 3) K. Mori, K. Miyawaki and H. Yamashita, *ACS Catal.*, **6**, 3128–3135 (2016).
- 4) M. Saeki, D. Matsumura, T. Yomogida, T. Taguchi, T. Tsuji, H. Saitoh and H. Ohba, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 817–824 (2019).
- 5) W. Bras, G.N. Greaves, M. Oversluizen, S.M. Clark and G. Eeckhaut, *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 2178–2193 (2005).
- 6) G. Landrot, M. Ginder-Vogel and D.L. Sparks, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 143–149 (2010).
- 7) Kawai, T. Saito, K. Sugita, K. Kawakami, T. Kanno, J. Katakai, A. Seko, N. Sugo, *T. Radiat. Phys. Chem.* 2000, 59, 405–411.
- 8) Kawai, T. Saito, K. Sugita, K. Katakai, A. Seko, N. Sugo, T. Kanno, J. Kawakami, *T. Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 2910–2915.
- 9) B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **12**, 537–541 (2005).
- 10) M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **8**, 322–324 (2001).
- 11) T. Hori, M. Hashino, A. Omori, T. Matsyda, K. Takasa and K. Watanabe, *J. Membr. Sci.*, **132**, 203–211 (1997).
- 12) K. Kobayashi, S. Tsuneda, K. Saito, H. Yamagishi, S. Furusaki and T. Sugo, *J. Membr. Sci.*, **76**, 209–218 (1993).
- 13) T.M. Ting and M.M. Nasef, *Fibers Polym.*, **18**, 1048–1055 (2017).
- 14) Y. Kobuke, H. Tanaka and H. Ogoshi, *Polym. J.*, **22**, 179–182 (1990).
- 15) Y.G. Choi, K.H. Kim, Y.S. Han and J. Heo, *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 370–376 (2000).
- 16) M.L. Peterson, G.E. Brown Jr, G.A. Pa and C.L. Stein, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 3399–3412 (1997).
- 17) C.W. Abney, R.T. Mayes, M. Piechowicz, Z. Lin, V.S. Bryantsev, G.M. Veith, S. Dai and W. Lin, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 448–453 (2016).
- 18) D. G. Themelis, F. S. Kita and A. Economou, *Talanta*, **69**, 615–620 (2006).

第 5 章 本論文の統括と展望

1 各章の要約

第 2 章から第 4 章の各章の内容をまとめた。

第 2 章：放射線グラフト重合により合成した繊維状吸着材の鉄共存下におけるスカンジウム親和性の評価

草津温泉に微量に溶存しているレアアースであるスカンジウムを採取するため、スカンジウムを含むリン鉱石から着想を得て、PP/PE 不織布にスカンジウムに親和性のあるリガンドとしてリン酸基を導入した繊維状吸着材を放射線グラフト重合により 2 種類作製した。1 つは不織布に GMA をグラフト重合した後、GMA 由来のエポキシ基にリン酸基を導入することで得た (GMA-gP)。この吸着材の官能基密度は 1.2 mmol/g であった。もう 1 つは、リン酸基を持つモノマーを直接グラフト重合させると、転化反応の工程を省略できることに加え、高密度にリン酸基を付与することが可能になると考えた。これにより得られた吸着材 (HMA-g) の官能基密度は 2.1 mmol/g と、GMA-gP と比較して高密度にリン酸基を導入することができた。草津温泉で想定される pH 3 における鉄共存下でのスカンジウム親和性を評価したところ、HMA-g は鉄に対するスカンジウムの吸着容量が GMA-gP の 3 倍に向上したことがわかった。

第 3 章：放射線グラフト重合による繊維状 3 価及び 6 価クロム分離吸着材の開発

汚泥を発生しない吸着法によりメッキ廃液からクロムを除去し、廃棄物を減容化するため、メッキ廃液で想定される pH 5 付近で機能する窒素含有リガンドを導入した 3 種類の吸着材 (アミドオキシム型、イミノニ酢酸型及び第四級アンモニウム型) を放射線グラフト重合により作製した。バッチ吸着試験の結果、水溶液中に溶存する低濃度のクロムを選択的かつ広い pH 範囲で吸着し、使用状況に合わせた吸着材を容易に選定できる指針を示すことができた。また、実際のメッキ工場から排出された主成分が Cr(VI) の廃液を用いたカラム吸着試験により、第四級アンモニウム型吸着材及びイミノニ酢酸型吸着材を組み合わせることで、クロムを基準値以下の濃度に低減で

きることがわかった。第四級アンモニウム型吸着材に吸着した Cr(VI)は硝酸により溶離でき、22 倍濃縮液として回収し、廃液を減容化することができた。

第 4 章：繊維状アミドオキシム型グラフト吸着材を用いた 6 価クロムの吸着及び還元に関する研究

第 3 章の検討においてアミドオキシム型吸着材が強酸性条件で Cr(VI)を吸着し、吸着後の吸着材の色が Cr(III)由来の色であったことから、Cr(VI)の価数が変化した可能性に着目し、これを利用して有害な Cr(VI)を吸着材に無害な Cr(III)として固定化しようと考えた。そこで、クロムの価数を判別可能な XAFS 分析を利用し、アミドオキシム型吸着材中で Cr(VI)が Cr(III)に還元する様子をリアルタイムに測定することを試みた。この測定方法は前例がなく、フローセルシステムを新たに作製することで感度良く吸収スペクトルを検出することができた。その結果、Cr(VI)が吸着プロセスの比較的早期の段階で Cr(III)に還元され、続いてアミドオキシム基と Cr(III)の結合状態が徐々に変化し、最終的に 10 h かけて安定性が高い八面体構造を取り、アミドオキシム基に二座配位して吸着したことが示唆された。

2 本論文の統括

本論文では、放射線グラフト重合を活用して作製した吸着材により、有用・有害金属を吸着し、資源確保及び環境保全に寄与することを目的として進めた成果をまとめた。グラフト吸着材の実用性は高いと考えているが、論文や特許の数に比べると実用化されている例が少ない。これは、放射線グラフト重合は材料作製にコストがかかるためである。この課題を相殺するため、第 2 章ではターゲットとして高価なレアアースであるスカンジウムに着目し、スカンジウムを国産化するため、日本で数多く湧出する温泉水から採取することを想定した。吸着材の作製において、コストダウンのために工程を減らすことを考え、リン酸基を有するビニルモノマーを直接グラフト重合することで、高密度にリン酸基を導入することに成功した。また、モノマーのジエステル構造によりスカンジウムに対する選択性が向上する可能性を見出した。

第 3 章では、低濃度に溶存する金属イオンを吸着できるグラフト吸着材の特性を生

かし、基準値が低濃度に設定されている有害重金属のクロムをターゲットとし、pH 5 付近で機能する窒素含有リガンドであるアミドオキシム基、イミノニ酢酸基、第四級アンモニウム基をそれぞれ導入した 3 種類の吸着材を作製した。これらの吸着材には市販の粒状樹脂よりも高速に処理でき、低濃度のクロムまで除去可能なメリットを持たせることができた。本研究で使用したメッキ廃液を排出した工場では、1 日間に排出される 1 トンの廃液を、50 L のイオン交換樹脂を用いて 10 日間かけて処理しているが、本研究により作製した第四級アンモニウム型及びイミノニ酢酸型吸着材を使用する場合、1.3 L の吸着材を用いて 12 時間で基準値以下の濃度に処理できる見通しが得られた。夾雑成分の多いメッキ実廃液から、ここまで高速に基準値以下にできた例はない。

第 4 章では、第 3 章で作製したアミドオキシム型吸着材が低 pH 条件下で Cr(VI) を吸着した際に価数が増える可能性がある点に着目し、その吸着メカニズムについて追及した。クロムの価数を判別可能な XAFS 分析により、アミドオキシム型吸着材中で Cr(VI) が Cr(III) に還元する様子をリアルタイムで測定した例はなく、本研究が初の試みである。得られた吸収スペクトルの解析により、Cr(VI) が吸着プロセスの比較的早期の段階で Cr(III) に還元され、続いてアミドオキシム基と Cr(III) の結合状態が徐々に変化したことが明らかとなった。そして、吸着したクロムは 10 h かけて安定性が高い八面体構造を取り、最終的にアミドオキシム基に二座配位して安定化されたことが示唆された。分光光度計を用いる分析法では低分子の還元作用は評価できるが、グラフト材料のような固体高分子の試料に対しては透過力に課題があり、評価が困難であった。本研究で適用した XAFS による評価では、局所構造の変化と還元作用の変化を同時に観察できる有効な評価法であることを提案できたと考えている。

3 展望

スカンジウムを選択性がグラフト鎖の立体構造(長さ(分子量)、密度)と関係している可能性が考えられた。グラフト鎖の分子量は、例えばある溶媒に溶解する基材と、その溶媒には溶解しないグラフト鎖からなる重合物の基材のみを溶解することで、グラフト鎖を単離することが可能であるが、基材高分子を溶解するような条件で単離し

たグラフト鎖が分解していないという確証はなく、現状ではグラフト鎖のみの単離は困難であり、グラフト鎖の分子量を調べることは難しい。仮にグラフト鎖の分子量と選択性や吸着速度との関係を明らかにできれば、その知見を活かして精密な吸着材の設計にフィードバックすることができる。

pH 5 付近のメッキ廃液からのクロム除去方法について、第四級アンモニウム型吸着材は繰り返し利用及び溶離した Cr(VI)の再生により、材料のコストダウンが見込める。Cr(VI)を再生しない場合でも、濃縮液として回収することで廃液を減容化することができる。一方、アミドオキシム型及びイミノニ酢酸型吸着材を繰り返し利用するためには Cr(III)の溶離条件の検討が必要であるが、溶離回収が難しい場合は焼却処分することにより廃棄物のさらなる減容化が見込める。強酸性条件下では、アミドオキシム型吸着材により Cr(VI)の還元と吸着が同時に可能であるため、従来の凝集沈殿法による工程を省略できることに加え、スラッジの発生もない。また、XAFS 分析により金属イオンがリガンドに安定化するまでの時間を測定できるため、安定化するまでに溶離を済ませることで処理フローを効率化できると考えられる。しかし、本研究で作製したアミドオキシム型吸着材は Cr(VI)の還元処理後、酸性雰囲気でも Cr(III)が溶出されず、酸による Cr(III)の溶離が困難であることが想定されるため、溶離条件の検討が必要である。

本研究の成果が記載されている文献のリスト

第 2 章

N. Hayashi, H. Hoshina, H. Amada, T. Yamanobe and N. Seko,
Evaluation of the Scandium Affinity under the Iron Coexistence Using Radiation
Grafted Adsorbents,
J. Ion, Exchange, **25** (4) 105-108 (2014).

第 3 章

N. Hayashi, J. Chen and N. Seko,
Nitrogen-Containing Fabric Adsorbents Prepared by Radiation Grafting for
Removal of Chromium from Wastewater,
Polymers, **10**, 744 (2018).

第 4 章

N. Hayashi, D. Matsumura, H. Hoshina, Y. Ueki, T. Tsuji, J. Chen and N. Seko,
Chromium(VI) adsorption–reduction using a fibrous amidoxime-grafted
adsorbent,
Sep. Purif. Technol., **277**, 119536 (2021).

受賞

最優秀ポスター賞, The 7th Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry
(APSRC-2018), “*in-situ* XAFS analysis on reduction of adsorbed hexavalent
chromium in radiation grafted adsorbent”, 7th November, 2018.