

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4099543号  
(P4099543)

(45) 発行日 平成20年6月11日(2008.6.11)

(24) 登録日 平成20年3月28日(2008.3.28)

|                        |  |            |      |
|------------------------|--|------------|------|
| (51) Int.Cl.           |  | F I        |      |
| CO2F 1/42 (2006.01)    |  | CO2F 1/42  | H    |
| BO1D 15/00 (2006.01)   |  | BO1D 15/00 | N    |
| BO1J 20/26 (2006.01)   |  | BO1D 15/00 | IO1B |
| BO1J 45/00 (2006.01)   |  | BO1J 20/26 | F    |
| CO2F 1/28 (2006.01)    |  | BO1J 45/00 | S    |
| 請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く |  |            |      |

|           |                              |           |                    |
|-----------|------------------------------|-----------|--------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平11-119181                 | (73) 特許権者 | 505374783          |
| (22) 出願日  | 平成11年4月27日(1999.4.27)        |           | 独立行政法人 日本原子力研究開発機構 |
| (65) 公開番号 | 特開2000-308886(P2000-308886A) |           | 茨城県那珂郡東海村村松4番地49   |
| (43) 公開日  | 平成12年11月7日(2000.11.7)        | (74) 代理人  | 100089705          |
| 審査請求日     | 平成15年6月4日(2003.6.4)          |           | 弁理士 社本 一夫          |
|           |                              | (74) 代理人  | 100140109          |
|           |                              |           | 弁理士 小野 新次郎         |
|           |                              | (74) 代理人  | 100075270          |
|           |                              |           | 弁理士 小林 泰           |
|           |                              | (74) 代理人  | 100080137          |
|           |                              |           | 弁理士 千葉 昭男          |
|           |                              | (74) 代理人  | 100096013          |
|           |                              |           | 弁理士 富田 博行          |
|           |                              | (74) 代理人  | 100092015          |
|           |                              |           | 弁理士 桜井 周矩          |
| 最終頁に続く    |                              |           |                    |

(54) 【発明の名称】 金属捕集装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

織布及び/又は不織布の形状である有機高分子繊維基材に放射線グラフト重合法を用いて金属吸着機能を有する官能基を導入した金属捕集材と、捕集する対象の金属を含む被処理液体を該金属捕集材に接触させるためのスペーサーとしての斜交網ネットとを、交互に積層することによって形成された金属捕集装置であって、積層端面における捕集材端面とスペーサー端面との合計面積に対するスペーサー端面の面積の比率が25~75%であることを特徴とする金属捕集装置。

【請求項2】

前記官能基がアミドキシム基及び/又はイミドジオキシム基である請求項1に記載の金属捕集装置。 10

【請求項3】

前記捕集する対象の金属が、ウラン、バナジウム又はチタンである請求項2に記載の金属捕集装置。

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載の金属捕集装置を水流中に配置することを特徴とする金属捕集方法。

【請求項5】

前記水流が海流であることを特徴とする請求項4に記載の金属捕集方法。

【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

## 【 発明の属する技術分野 】

本発明は、海水や河川水のような液体媒体中の金属を捕集するために、水中に浸漬させて用いるための、繊維状捕集材を用いた金属捕集装置の構造に関する。本発明の繊維状捕集材を用いた金属捕集装置は、例えば、海水中に含まれるウラン、バナジウム、チタンなどの有用金属を捕集するためのに用いることができ、また、海水や河川水或いは工場施設等における排水からの有害重金属イオンの除去等にも用いることができる。

## 【 0 0 0 2 】

## 【 従来技術 】

従来より、海水や河川水などの大量の水媒体から、微量の有害物質や有用金属を吸着除去するためには、イオン交換樹脂に代表される粒状吸着材をカラム等に充填し、海水や河川水をこのカラムに通液することによって、有害物質や有用金属の除去を行う方法が一般的であった。

10

## 【 0 0 0 3 】

しかし、大量の水媒体を、ポンプを用いてカラムに通液するためには莫大なエネルギーが必要であり、コスト上問題であった。例えば、粒状吸着材によって海水中からウランを吸着採取する場合を例にとると、採取したウランのエネルギーの50%以上が、採取の際のポンプ動力に費やされているという検討結果が得られている。そこで、このような分野においては、海流や水流等の自然エネルギーを利用することが不可欠となっている。

## 【 0 0 0 4 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

繊維材料に金属吸着機能を付与した繊維状金属捕集材は、表面積が大きく、海水や河川水などの水媒体中の微量金属イオンを吸着除去するのに有効である。しかしながら、繊維状捕集材は嵩張るので、これを海水又は河川水などの水媒体中に支持する方法を工夫しないと、被処理水媒体を捕集材の近傍まで十分に導くことができない。

20

## 【 0 0 0 5 】

海水又は河川水などの水媒体を導くために、金属捕集材を組み込んだ金属捕集装置内に大きな流路を確保すると、捕集装置内に収容できる捕集材の量が少なくなり、捕集装置全体での捕集金属量が小さくなる。逆に、捕集装置内における捕集材の量を大きくすると、装置内に流入する水媒体の量が低下し、この場合も捕集装置全体での捕集金属量が小さくなる。

30

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、このような課題に鑑み、海水中や河川水中或いは工場等の排水中で用いて、最も優れた吸着効率を与える金属捕集材の構造を見出すべく鋭意研究を重ねた結果、完成するに至ったものである。

## 【 0 0 0 7 】

## 【 課題を解決するための手段 】

本発明に係る金属捕集装置は、繊維状の金属捕集材と、該捕集材に被処理液体を導入させるためのスペーサーとを少なくとも一部交互に積層することによって形成され、且つ、積層端面における捕集材端面とスペーサー端面との合計面積に対するスペーサー端面の面積が25~75%であることを特徴とする。

40

## 【 0 0 0 8 】

繊維状捕集材の形状は、織布又は不織布に代表されるシート状の形状であることが好ましい。これらのシート状繊維捕集材を積層し、積層された各繊維捕集材の間、又は一定の間隔で、スペーサーを設置し、水媒体をこのスペーサーを通して装置内に導入して捕集材と接触させることが好ましい。即ち、本発明に係る金属捕集装置は、水媒体の流れが金属捕集装置の積層端面に当たって、液流が、スペーサー端面から装置内に導入されて、スペーサーに沿って装置内を流れるような配置、即ち平行流で、被処理液流中に配置させることが、水媒体を装置内に多量に導入することができるので好ましい。

## 【 0 0 0 9 】

50

本発明に係る金属捕集装置においては、捕集材とスペーサーとを積層した構造体の積層端面における捕集材端面とスペーサー端面との合計面積に対するスペーサー端面の面積の比率（以下、「開口面積比率」と称する）が25～75%であることを更に特徴としている。本発明者らは、捕集材とスペーサーとを積層して一定の大きさの金属捕集装置を構成した場合、開口面積比率を大きくする、即ち、捕集材の厚さに対するスペーサーの厚さの比を大きくすると、装置内に大きな流路が確保され、より多くの水媒体を装置内に導入することができるが、捕集装置全体における捕集材の量が少なくなり、装置全体での捕集金属量が小さくなる一方、逆に、開口面積比率を小さくする、即ち、捕集材の厚さに対するスペーサーの厚さの比を小さくすると、装置内における捕集材の量が大きくなるが、装置内に流入する水媒体の量が低下し、捕集装置全体での捕集金属量が小さくなるということに着目し、最適の開口面積比率を求め、実験を重ねた結果、開口面積比率を25～75%とすることによって、金属捕集装置全体での捕集材の量を少なくしつつ、装置全体での捕集金属量をピーク的に著しく大きくすることができることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

10

## 【0010】

本発明に係る金属捕集装置においては、開口面積比率は、40～60%であることが更に好ましい。

本発明に係る金属捕集装置において用いられる繊維状捕集材の形態としては、繊維の特徴である表面積の大きさを維持し、且つ操作性を考慮すると、織布及び/又は不織布の形態が好ましい。特に不織布の形態のものを用いる場合には、繊維を熱融着法で不織布状に形成したものが好ましい。このような熱融着による不織布は、接点において各繊維が互いに接合しているため、繊維の脱落や強度の低下が少ない。

20

## 【0011】

本発明に係る金属捕集装置において用いる繊維状金属捕集材は、不織布などの繊維状材料に、金属吸着機能を持たせたものである。このような金属吸着機能を有する材料としては、例えば、ウラン、バナジウム及びチタン等の有用金属を吸着する能力を有するアミドキシム基やイミドジオキシム基を有する高分子材料、鉄、銅、コバルト、ニッケルなどを吸着する能力を有するイミノジ酢酸基を有する高分子材料、水銀を吸着する能力を有するチオール基を有する高分子材料などを挙げることができる。

## 【0012】

アミドキシム基やイミドジオキシム基は、海水中のウラン、バナジウム及びチタン等の有用金属に対する錯安定度定数が大きく、本発明に係る金属捕集装置内に収容する捕集材に導入する官能基として極めて好ましい。アミドキシム基というキレート官能基は、脱アンモニア化してイミドジオキシム基に容易に移行すると言われているが、本発明に係る捕集材においては、いずれの官能基も用いることができる。

30

## 【0013】

また、高性能捕集材の性能は、基材の高分子鎖の構造も大きな影響を与える。例えば、ポリスチレンを架橋させた樹脂に代表される三次元網目構造を骨格とする高分子基材に、上記のような官能基を導入することもできる。しかしながら、吸着速度及び拡散速度等を考慮すると、高分子基材の主鎖上に所期の官能基を有する重合性単量体をグラフト重合したグラフト重合材料が捕集材として好ましい。このように、基材主鎖上に官能基を有する重合性単量体（グラフトモノマー）をグラフトすると、グラフト鎖が架橋していないため、運動性が極めて高くなり、大きな吸着速度及び拡散速度を得ることが可能になる。したがって、例えば、アミドキシム基やイミドジオキシム基をグラフト重合によって高分子基材主鎖上に導入した材料は、海水という高塩濃度の溶液中に存在する3ppbという微量のウランや他の有用金属イオンを効率よく吸着し、また、高効率で分別溶離するのに特に優れている。

40

## 【0014】

本発明において、高分子基材に所期の官能基を有する重合性単量体をグラフト重合するのに用いる方法としては、放射線グラフト重合法が好ましく用いられる。放射線グラフト重

50

合法は、ポリマー基材に放射線を照射してラジカルを生成させ、それにグラフトモノマーを反応させることによって、所望のグラフト重合体側鎖を基材に導入することのできる方法であり、グラフト鎖の数や長さを比較的自由にコントロールすることができる。また、各種形状の既存の高分子材料に重合体側鎖を導入することができるので、基材として本発明に最も好ましい織布や不織布を利用することができ、本発明の目的のために用いるのに最適である。

#### 【0015】

本発明の目的のために好適に用いることのできる放射線グラフト重合法において、用いることのできる放射線としては、線、線、線、電子線、紫外線などを挙げることができるが、本発明において用いるのには線や電子線が適している。放射線グラフト重合法には、グラフト用基材に予め放射線を照射した後、重合性単量体（グラフトモノマー）と接触させて反応させる前照射グラフト重合法と、基材とモノマーの共存下に放射線を照射する同時照射グラフト重合法とがあるが、いずれの方法も本発明において用いることができる。また、モノマーと基材との接触方法により、モノマー溶液に基材を浸漬させたまま重合を行う液相グラフト重合法、モノマーの蒸気に基材を接触させて重合を行う気相グラフト重合法、基材をモノマー溶液に浸漬した後、モノマー溶液から取り出して気相中で反応を行わせる含浸気相グラフト重合法などが挙げられるが、いずれの方法も本発明において用いることができる。

10

#### 【0016】

上述したように、織布/不織布は、本発明において捕集材用の基材として用いるのに最も適した素材であるが、これはモノマー溶液を保持し易いので、含浸気相グラフト重合法において用いるのに適している。

20

#### 【0017】

例えば、放射線グラフト重合法によって、アミドキシム基又はイミドジオキシム基を有する重合性単量体を基材にグラフト重合して本発明に係る捕集材を得るためには、例えば、ニトリル基を有する重合性単量体をグラフトモノマーとしてグラフト重合を行い、次に、ヒドロキシルアミンを反応させることによって、ニトリル基をアミドキシム基又はイミドジオキシム基に変換することができる。

#### 【0018】

本発明の金属捕集装置において、捕集材と積層して用いるスペーサーとしては、水流がスペーサーの端面から捕集装置内に導入されて、スペーサーに沿って捕集材と接触しながら流れることができるような形状であれば任意の形状のものを用いることができるが、流動抵抗及び水流の分散性を考慮すると、図3に示すような斜交網状のネットが好ましく用いられる。スペーサーの材質としては、ポリオレフィン系高分子、例えばポリエチレンやポリプロピレン、ポリエステルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

30

#### 【0019】

本発明の一態様に係る金属捕集装置の構造を図1及び図2を参照しながら説明する。図1に示す態様の金属捕集装置は、金属捕集材である不織布1と、スペーサ2とを、1枚ずつ交互に積層し、積層体を締着部材3で固定することによって構成されている。この装置を、積層端面が左右方向に位置するように、例えば海流のある海域に係留すると、装置の上下方向からの海水の流入は少ないが、積層端面、即ち装置の前後左右いずれの方向からも海水がスペーサに沿って装置内に導入される。装置内に導入された海水は、スペーサによって拡散されながら隣接する捕集材と接触し、これにより、海水中に含まれる金属が捕集材に吸着される。

40

#### 【0020】

なお、本発明に係る金属捕集装置は、例えば、金網製のかごに収容して、海水や河川水中に係留することができる。

捕集材の積層枚数、捕集材の大きさや形状、捕集材1枚あたりの厚さ、スペーサの厚さ等は、装置の係留日数、金属捕集量の目標値、捕集された金属の溶離方法、海流の速度、水温、操作性等を考慮して決定される。

50

## 【0021】

本発明の金属捕集装置を浸漬する場所においては、ある程度の水流の流速が必要である。本発明に係る金属捕集装置は、この水流の中に、好ましくは数日～数十日間浸漬することになるので、その間の捕集材の形状維持、生物の付着、捕集材を回収する際の洗浄による付着生物の脱着、溶離工程など、種々の工程での形状維持や操作性を考慮して、捕集材の厚さ等を決定しなければならない。また、捕集装置内部への水流の拡散も考慮する必要がある。これらの点で、一般に、捕集材の1枚あたりの厚さは0.5～3.0mm程度、スペーサの厚さは0.5～5.0mm程度であることが好ましい。もちろん、これらの材料の好ましい厚さは、捕集装置の形状（縦、横の寸法）と関連して変動することは明らかである。捕集材1枚あたりの厚さが3.0mm以上厚くなると、捕集材への水媒体の浸透が十分でなく、内部の官能基が有効に利用されず、捕集材の単位重量あたりの金属捕集量が小さくなる可能性がある。なお、薄い捕集材を重ね合わせて集成材とし、この集成材とスペーサとを交互に積層してもよい。即ち、捕集材とスペーサとは、少なくとも一部交互に積層されていけばよい。この場合には、薄い捕集材を重ね合わせた集成材の厚さが、上記の範囲であることが好ましい。

10

## 【0022】

本発明に係る金属捕集装置は、例えば、海流中に配置して、海水中のウラン、バナジウム、チタン等の有用金属を捕集したり、河川流中に配置して、河川流中のカドミウム、鉛、銅等の有害金属を捕集除去したり、或いは工場の排水路中に配置して水銀等の有害金属を捕集除去したり、或いはニッケルメッキ工程の排液からニッケルを除去したりするために用いることができる。

20

## 【0023】

## 【実施例】

以下、実施例により、本発明をより詳細に説明する。以下の実施例は、本発明の例示であり、本発明を限定するものではない。

## 実施例1

## 金属捕集材の製造

繊維径10～20μmのポリエチレン繊維よりなる目付60g/m<sup>2</sup>の不織布に、窒素雰囲気下で線を150kGy照射した後、アクリロニトリルとメタクリル酸との混合モノマー溶液に浸漬し、50℃で6時間反応させてグラフト重合を行った。次に、ジメチルホルムアミドに浸漬し、50℃で3時間洗浄した後、重量を測定したところ、グラフト率132%が得られた。

30

## 【0024】

メタノール50%、水50%の混合液に、塩酸ヒドロキシルアミンを濃度3%となるように加え、この液に、上記で得られたグラフト不織布を浸漬し、80℃で1時間加熱して、アミドキシム化を行った。次に、水酸化カリウム2%溶液に浸漬し、80℃で1時間アルカリ処理を行った。この不織布を純粋で十分に洗浄した。得られた金属捕集材の厚さは1.05mmであった。

## 金属捕集装置の形成

上記で得られた厚さ1.05mmの金属捕集材と、表1に示す種々の厚さを有するポリエチレン製の斜交網スペーサ（図3に示すような構造を有する）とを交互に積層して締着部材で固定することによって、図1に示す構造の290mm×150mm×厚さ275.4mmのウラン捕集装置を形成した。

40

## 海水中のウランの捕集及び回収

上記で形成されたウラン捕集装置を、ステンレス製の金網かごに収容し、海流速約1m/秒の海域（海面下約3m）に20日間浸漬した。この海域の海水中ウラン濃度は、3.1ppbであった。

## 【0025】

20日の浸漬後、ウラン捕集装置を海中から引き上げ、捕集材を純水で洗浄した。次に、捕集装置を溶離用カラムに充填した。溶離液として、0.5規定の塩酸100リットルを通液し

50

、捕集したウランを溶離回収した。なお、溶離回収後、捕集装置を分解して捕集材を取り出し、0.5規定で溶離できなかったウランを測定したところ、捕集したウランの95%以上が脱離していることが確認された。

【0026】

このようにして回収されたウランの量を表1に示す。また、捕集装置当たりのウランの捕集量を図4に示す。図4より、開口面積の比率が25～75%の本発明の範囲において、捕集装置当たりのウランの捕集量が、ピーク的に著しく大きいことが分かった。

【0027】

【表1】

| スペーサ<br>(mm) | 捕集材<br>枚数 | 開口面積<br>比率<br>(%) | 全捕集材<br>重量<br>(g) | 溶離ウラ<br>ン量<br>(mg) | 捕集材単位重<br>量あたりのウ<br>ラン吸着量<br>( $\mu$ g/g) | 捕集装置あた<br>りのウラン<br>捕集量<br>(mg) |
|--------------|-----------|-------------------|-------------------|--------------------|---|--------------------------------|
| 0.3          | 205       | 22                | 1330              | 264                | 198                                       | 263                            |
| 0.5          | 176       | 32                | 1129              | 460                | 407                                       | 460                            |
| 0.8          | 151       | 43                | 979               | 485                | 495                                       | 485                            |
| 1.2          | 122       | 53                | 790               | 555                | 703                                       | 555                            |
| 1.8          | 94        | 63                | 622               | 436                | 701                                       | 436                            |
| 2.5          | 76        | 70                | 490               | 401                | 818                                       | 400                            |
| 4            | 53        | 79                | 348               | 353                | 1014                                      | 353                            |
| 10           | 25        | 91                | 156               | 162                | 1038                                      | 162                            |

10

20

【0028】

【発明の効果】

本発明に係る金属捕集装置によれば、海水中の有用金属や、河川水中の重金属イオン等を、自然の力を利用して効率よく捕集できるようになった。したがって、本発明に係る金属捕集装置は、将来のエネルギー、資源、環境問題に資すること大である。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一態様に係る金属捕集装置の概要を示す図である。

【図2】図1の部分拡大図である。

【図3】本発明に係る金属捕集装置において用いることができるスペーサの一例の形状を示す図である。

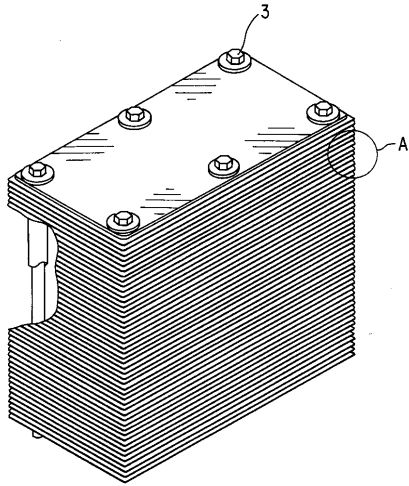
【図4】本発明の実施例における、捕集装置当たりのウラン捕集量と、開口面積比率との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

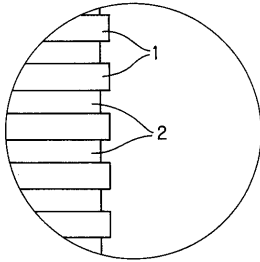
- 1 捕集材
- 2 スペーサ
- 3 締着部材

40

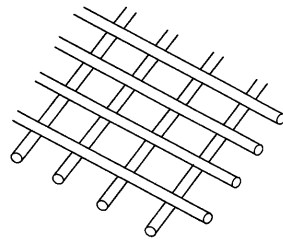
【図1】



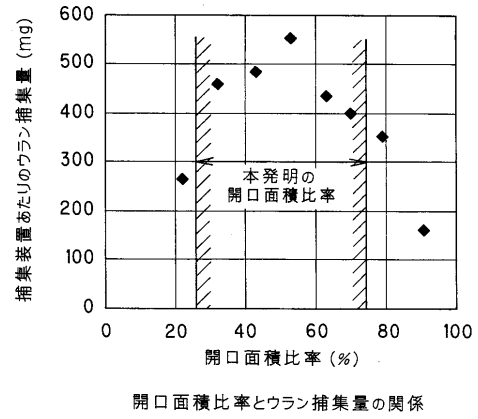
【図2】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

|                               |  |                      |
|-------------------------------|--|----------------------|
| (51)Int.Cl.                   |  | F I                  |
| <b>C 0 9 K</b> 3/00 (2006.01) |  | C 0 2 F 1/28 B       |
| <b>C 2 2 B</b> 3/24 (2006.01) |  | C 0 9 K 3/00 1 0 8 A |
| <b>G 2 1 F</b> 9/12 (2006.01) |  | C 2 2 B 3/00 L       |
| C 2 2 B 34/12 (2006.01)       |  | G 2 1 F 9/12 5 0 1 K |
| C 2 2 B 34/22 (2006.01)       |  | G 2 1 F 9/12 5 0 1 A |
|                               |  | C 2 2 B 34/12        |
|                               |  | C 2 2 B 34/22        |

- (74)代理人 100093713  
弁理士 神田 藤博
- (74)代理人 100091063  
弁理士 田中 英夫
- (74)代理人 100102727  
弁理士 細川 伸哉
- (74)代理人 100117813  
弁理士 深澤 憲広
- (74)代理人 100123548  
弁理士 平山 晃二
- (73)特許権者 000000239  
株式会社荏原製作所  
東京都大田区羽田旭町1 1 番 1 号
- (74)代理人 100089705  
弁理士 社本 一夫
- (74)代理人 100071124  
弁理士 今井 庄亮
- (74)代理人 100076691  
弁理士 増井 忠式
- (74)代理人 100075236  
弁理士 栗田 忠彦
- (74)代理人 100075270  
弁理士 小林 泰
- (74)代理人 100102727  
弁理士 細川 伸哉
- (72)発明者 須郷 高信  
群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
- (72)発明者 片貝 秋雄  
群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
- (72)発明者 瀬古 典明  
群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
- (72)発明者 長谷川 伸  
群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
- (72)発明者 三沢 秀行  
東京都大田区羽田旭町1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
- (72)発明者 赤堀 晶二  
東京都大田区羽田旭町1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
- (72)発明者 藤原 邦夫  
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内



- (72)発明者 武田 収功  
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内
- (72)発明者 川上 尚志  
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内
- (72)発明者 河津 秀雄  
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内
- (72)発明者 小西 聡史  
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内
- (72)発明者 菅野 淳一  
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内
- (72)発明者 永井 弘  
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内
- (72)発明者 長谷川 啓司  
神奈川県藤沢市本藤沢4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内

審査官 橋本 憲一郎

- (56)参考文献 特開昭52 - 138062 (JP, A)  
特開昭58 - 205545 (JP, A)  
特開平03 - 021344 (JP, A)  
特公昭63 - 034762 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 20/26  
B01J 45/00  
B01J 47/12  
C02F 1/28-62  
C09K 3/00