

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6300340号
(P6300340)

(45) 発行日 平成30年3月28日(2018.3.28)

(24) 登録日 平成30年3月9日(2018.3.9)

(51) Int.Cl.	F I
B O 1 J 20/24 (2006.01)	B O 1 J 20/24 B
B O 1 J 20/26 (2006.01)	B O 1 J 20/26 E
B O 1 J 20/28 (2006.01)	B O 1 J 20/28 Z
C 2 2 B 3/24 (2006.01)	C 2 2 B 3/24 I O 1
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B 7/00 G
請求項の数 6 (全 12 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2013-65992 (P2013-65992)	(73) 特許権者	301032942
(22) 出願日	平成25年3月27日(2013.3.27)		国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
(65) 公開番号	特開2014-188434 (P2014-188434A)		千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号
(43) 公開日	平成26年10月6日(2014.10.6)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	平成28年3月23日(2016.3.23)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(73) 特許権者	595058635
			公益財団法人海洋生物環境研究所
			東京都新宿区山吹町347番地 藤和江戸川橋ビル7階
		(74) 代理人	100088155
			弁理士 長谷川 芳樹
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 金属捕集材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属吸着機能を有する官能基が導入された有機高分子繊維基材からなる金属捕集材であって、

不織布の形状を有しており、開孔径が10～300μmであり、開孔率が10～50%であり、厚みが10～500μmであり、目付量が5～25g/m²であり、

前記有機高分子繊維の繊維径が5～50μmであり、

前記官能基がキレート形成基又はキレート形成基に転化可能な基であり、

前記キレート形成基が、リン酸基、イミノジ酢酸基、アミドキシム基及びアミノ基からなる群より選択される少なくとも一種の基であり、

前記キレート形成基に転化可能な基が、グリシジル基及びシアノ基からなる群より選択される少なくとも一種の基である、

金属捕集材。

【請求項2】

金属捕集時における膨潤度が150～2000%である、請求項1に記載の金属捕集材。

【請求項3】

前記有機高分子繊維基材が、ポリオレフィン、セルロース及びポリ乳酸からなる群より選択される少なくとも一種の繊維から構成されるものである、請求項1又は2に記載の金属捕集材。

【請求項 4】

前記有機高分子繊維がセルロースである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の金属捕集材。

【請求項 5】

前記セルロースがビスコースレーヨン又は銅アンモニアレーヨンである、請求項 3 又は 4 に記載の金属捕集材。

【請求項 6】

前記金属が、ウラン、バナジウム、ニッケル、コバルト、マンガン及びリチウムからなる群より選択される少なくとも一種である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の金属捕集材。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は液体中に溶存する有用又は有害金属を、回収又は除去する目的で用いる金属捕集材に関する。より詳しくは多種類の金属元素が溶存する液体から、目的とする金属元素を選択的に高速且つ多量に捕集する金属捕集材に関する。

【背景技術】

【0002】

スカンジウム、バナジウム、ウランなどの有用金属は、これまで鉱山から鉱石を採取しそれを精錬することにより金属資源として利用されてきた。しかしながら鉱山資源の埋蔵量にはそれぞれ限りがあり、金属によっては地域的な偏在が著しいため、往々にして市場への供給が不安定となることがある。即ち、このような有用金属については、価格の変動が大きく、需要と供給のアンバランスが発生するリスクが伴う。

20

【0003】

そこで鉱山に代わり、ほぼ無尽蔵に資源を有する温泉水や海水に将来性を見出し、それらに微量ながら溶存する有用元素を回収しようとする研究が数多く行われてきた（特許文献 1）。中でも目的の金属元素とキレート形成する官能基を付与した金属捕集材は、多くの共存元素の影響を受けにくく、高い選択性を発現し得る注目すべき材料である。また有害金属を除去する目的でもキレート形成型の捕集材は有効である（特許文献 2）。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2006 - 26588 号公報

【特許文献 2】特開 2011 - 125853 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、特許文献 1 には温泉水に溶存する多種の有用金属を回収できる金属捕集材が開示されている。また特許文献 2 には金属及び有機物除去効果を有する水処理不織布フィルターが開示されている。しかしながら、これらの金属捕集材及び不織布フィルターは液体との接触効率が低いため、捕集速度が遅いという欠点があり、捕集に長期間を要するという問題があった。また接触効率の低さを補うため、一般にポンプなどで液体を加圧して該金属捕集材に接触させる方法が用いられるため、エネルギーを多量に消費するという問題もあった。他方、凝集沈殿法やビーズ状の捕集材を用いる場合は、除去の間又はその後の操作において取扱いに不便があり、捕集後の精錬プロセスにおいて環境汚染の問題などもあった。

40

【0006】

本発明の目的は、液体に溶存する有用又は有害金属を工業的に回収又は除去可能するために、特定の金属を選択的に高速且つ多量に捕集可能な金属捕集材を提供することである。更に詳しくは、本発明の目的は、簡便な接触方法で目的とする金属元素を捕集すること

50

ができ、且つ取扱性に優れ、捕集した金属の脱落や捕集材の破れ、千切れ等による捕集材の散逸などによる環境への負荷も小さい金属捕集材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

このような目的は、下記の本発明により達成される。

(1) 金属吸着機能を有する官能基が導入された有機高分子繊維基材からなる金属捕集材であって、不織布の形状を有しており、開孔径が10～300 μm であり、開孔率が10～50%であり、厚みが10～500 μm であり、目付量が5～25 g/m^2 であり、有機高分子繊維の繊維径が5～50 μm である、金属捕集材。

(2) 前記官能基が、放射線又はプラズマ処理を用いたグラフト重合法を用いて導入されたものである、前記(1)に記載の金属捕集材。

(3) 金属捕集時における膨潤度が150～2000%である、前記(1)または(2)に記載の金属捕集材。

(4) 前記有機高分子繊維がセルロースである、前記(1)～(3)のいずれかに記載の金属捕集材。

(5) 前記セルロースがビスコースレーヨン又は銅アンモニアレーヨンである、前記(4)に記載の金属捕集材。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば液体に溶存する有用又は有害金属を、工業的に回収又は除去可能な金属捕集材を提供することができる。該捕集材は温泉水や海水の流れ中に設置するだけで容易に厚み内部まで液体が浸透できるため、捕集過程を短期間で済ませることができる。またポンプ動力を使わない金属捕集が可能であり、省エネにも寄与する。更に生分解性基材であるセルロースやポリ乳酸を基材とする場合には、廃棄時の減容において薬剤や熱の使用量を減らすことができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

【0010】

まず本発明の金属捕集材の好適な実施形態は、不織布の形状である有機高分子繊維基材に放射線又はプラズマ処理を用いたグラフト重合により導入された金属吸着機能を有する官能基、すなわち主としてビニル基を有するモノマーから構成されるグラフト鎖と、前記グラフト鎖に導入されたキレート形成基とを有することを特徴とする。本発明の捕集材は高い捕集容量と捕集速度を有することを特徴とし、捕集材の有機高分子繊維基材に導入するキレート形成基を適宜変更することにより、種々の金属に対する選択性を付与することができる。

【0011】

<有機高分子繊維基材>

有機高分子繊維基材は公知の方法によって高分子繊維を不織布の形状に構成したものである。高分子繊維はグラフト重合により官能基を導入可能なものであれば特に限定はないが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、セルロース、ポリ乳酸などの繊維が挙げられる。中でもセルロース繊維が好ましく、更に好ましくはビスコースレーヨン、銅アンモニアレーヨンを含む再生セルロース繊維である。また有機高分子繊維基材はこれらの繊維のうち複数種から構成されたものであってもよく、さらに放射線処理などにより架橋されていてよい。また繊維は芯鞘構造であってもよく、例えば内円をポリプロピレン、外円をポリエチレンとする芯鞘構造の繊維であってもよい。

【0012】

なお、高分子繊維から不織布を製造するための公知方法としては、例えば「篠原俊一、福岡 強、加藤哲也著、向山泰司編、不織布活用のための基礎知識、日刊工業新聞、2012年」及び「中村義男編、不織布の製造と応用、シーエムシー、2000年」が挙げら

10

20

30

40

50

れる。

【0013】

これら公知の方法を用いて、所望の径を有する所望の繊維を、所望の開孔径、開孔率、厚み、目付量が得られるように不織布を製造することができる。例えば、繊維供給速度又は紡糸速度と、ウェブを引取る速度を調整することで、所望の厚みや目付量の不織布を得ることができる。

【0014】

本発明の金属捕集材は放射線グラフト重合によってモノマーが付加し繊維径が増すため、繊維基材の作製にあたっては、捕集材としての目標値よりも、例えば繊維径は細く、目付量は低く作製することが必要である。グラフト重合後の繊維径や目付量は、モノマー付加量と良い対応を示すことから、繊維径や目付量の目標値は予め計算して求めることができる。

10

【0015】

<ビニル基を有するモノマー>

ビニル基を有するモノマーは分子内に一つ以上のビニル基を有し、グラフト重合により有機高分子繊維基材にグラフト鎖として導入することができる。ビニル基を有するモノマーは特に限定はないが、後述するキレート形成基、又は容易にキレート形成基に転化可能な基を分子内に一つ以上有するものであることが好ましい。これにより前者の場合、有機高分子繊維基材に反応活性点を生成してモノマーのグラフト重合を行う二段階の反応により捕集材を製造することができ、後者の場合反応活性点を生成しモノマーのグラフト重合を行いグラフト鎖にキレート形成基を導入する三段階の反応により捕集材を製造することができる。

20

【0016】

ビニル基を有するモノマーは、キレート形成基の種類に依存して、適宜選択して使用することができる。

【0017】

キレート形成基がリン酸基である場合、ビニル基を有するモノマーは、特に限定はないが、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、ジ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、ジ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート： $[\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 、又はこれらの混合モノマーであることが好ましい。混合モノマーを用いる場合、各々のモノマーの混合比は適宜変更することができる。また、次式： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_1\text{OCO}-\text{R}-\text{CO}-\text{OPO}(\text{OH})_R$ 、(式中、Rは置換基を有してもよい $(\text{CH}_2)_m$ 又は C_6H_4 であり、R'は水酸基又は $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{OCO}-\text{R}-\text{CO}-\text{O}$ -基であり、1、m及びnはそれぞれ独立して1~6の整数である)を有するモノマーを使用してもよい。

30

【0018】

これらのビニルモノマーにより導入されるグラフト鎖は一般に架橋構造を有しており、後述するキレート形成基と金属とが強く結合するため、一旦結合すると他に共存する金属の干渉を受け難く、安定した回収率が得られ高効率化が図れる点で有利である。

40

【0019】

キレート形成基がイミノジ酢酸基、アミドキシム基、又はアミノ基である場合、ビニル基を有するモノマーは、特に限定はないが、好ましくは、アリルアミン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、N-ビニルアセトアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、又はこれらの混合物からなる群から選択される。

【0020】

<キレート形成基>

50

本発明におけるキレート形成基とは、回収又は除去目的の金属とキレートを形成することができる官能基をいうものとする。キレート形成基は特に限定はないが、リン酸基、イミノジ酢酸基、アミドキシム基、アミノ基、又はリン酸基にジルコニウムや鉄を担持して得られる官能基が挙げられる。これらのキレート形成基は、目的とする金属元素に応じて適切に選ぶことができる。目的の元素と効率よくキレート形成する基については多数の報告があり、一例として「R. D. Hancock, A. E. Martell Chem. Rev. 1989, 89, 1875-1914」が挙げられる。

【0021】

キレート形成基に転化可能な基としては特に限定はないが、グリシジル基、シアノ基、リン酸基などが挙げられる。

10

【0022】

<金属捕集材製造方法>

金属捕集材は、(1)有機高分子繊維基材に反応活性点を生成させる工程、(2)有機高分子繊維基材にモノマーをグラフト重合する工程、そして必要により(3)グラフト鎖にキレート形成基を導入する工程、により製造することができる。

【0023】

(1)反応活性点生成反応

有機高分子繊維基材にモノマーをグラフト重合するため、以下の(a)又は(b)の方法により有機高分子繊維基材に反応活性点を生成させる。

(a)放射線照射処理

20

脱酸素させた雰囲気下、有機高分子繊維基材を室温又はドライアイスなどを用いて冷却し、放射線を照射する。用いる放射線は電子線又は γ 線で、照射線量は反応活性点を生成させるのに十分な線量であることを条件に適宜決定することができる。照射線量は特に限定はないが、典型的には5~200kGyである。

(b)プラズマ照射処理

有機高分子繊維基材に、窒素雰囲気下でプラズマを照射する。プラズマを用いた処理については多数の報告があり、一例として「長田義仁編著、プラズマ重合、東京化学同人、1986年」が挙げられる。

【0024】

(2)グラフト重合反応

30

反応活性点を生成させた有機高分子繊維基材に、脱酸素雰囲気下でモノマーを接触させグラフト重合を行い、有機高分子繊維基材に反応性モノマーのグラフト鎖を導入する。系中の酸素がグラフト重合を阻害するため、反応は窒素雰囲気下で行うことが好ましく、高いグラフト率を達成するためには雰囲気中の酸素濃度が低いことが好ましい。本発明で言うグラフト率とは、有機高分子繊維基材に反応性モノマーをグラフト重合した際の重量増加分(%)をいう。反応温度はモノマーの反応性に依存するが、典型的には40~60である。反応時間は標準的には数時間~数日程度であるが、所望の膨潤度が得られるよう適切に決めることができる。モノマー濃度は通常10%前後であればよいが、反応温度及び反応時間とともに反応率を決定する因子になるので、適宜決定することができる。

【0025】

40

(3)キレート形成基導入反応

グラフト重合反応においてキレート形成基を有する反応性モノマーを使用しない場合は、キレート形成基を有する化合物をグラフト鎖と反応させることにより、グラフト鎖にキレート形成基を導入することができる。

【0026】

反応時間は反応により得られるキレート形成基密度に依存して決定することができる。例えば、グラフト重合反応において反応性モノマーとしてグリシジルメタクリレートを用いる場合、エチレンジアミン、塩酸グアニジン、アリルアミンなどのアミノ基を有する化合物を反応させることにより、グラフト鎖にアミノ基が導入された、アミノ基を有する捕集材(アミノ型捕集材)を製造することができる。アミノ基を有する化合物は、例えばア

50

リルアミンを使用することができる。反応時間は、反応により得られるアミノ基密度に依存して決定することができる。

【0027】

本発明の液体に溶存する有用又は有害金属を回収又は除去する方法の好適な実施形態は、該捕集材を液体の流れに設置して接触させることが好ましい。本発明の金属捕集材は開孔径、開孔率、及び繊維径等を好適に制御しているため、厚み方向に液体を容易に浸透させることができ、例えば温泉の湧出する流れに設置して使うことができる。勿論ポンプ等を使用し、金属捕集材に対して液体を強制的に浸透させてもよい。また他の実施形態においては、金属捕集材を液体に浸漬し、強制的に攪拌してもよい。

【0028】

<有用又は有害金属>

本発明により回収又は除去する有用又は有害金属は、液体に溶存している金属であれば特に限定はないが、例えば、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、クロム、銅、亜鉛、ルビジウム、ストロンチウム、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテニウム、タリウム、ビルマス、トリウム、ヒ素、スカンジウム、ガリウム、セシウム、金、白金、銀、バナジウム、パラジウム、ロジウム、イットリウム、ニッケル、コバルト、アルミニウム、モリブデン、タングステン、ウラン、アンチモン、セレン、水銀、鉛、カドミウム、サマリウム、鉄、マンガンなどが挙げられる。これらの金属のうち、特に有用又は有害であることから回収又は除去することが望まれる金属としては、例えば、ヒ素、スカンジウム、ガリウム、セシウム、金、白金、銀、バナジウム、パラジウム、ロジウム、イットリウム、ニッケル、コバルト、アルミニウム、モリブデン、タングステン、ウラン、アンチモン、セレン、水銀、鉛、カドミウム、サマリウム、鉄、マンガンなどが挙げられる。

【0029】

本発明の捕集材により回収した金属は、無機酸、有機酸、又は有機溶剤で溶出させることができる。溶出後の捕集材は純水で洗浄後、適する濃度の塩酸及び水酸化ナトリウムに交互に浸漬させることにより、再利用が可能である。本発明の捕集材はグラフト重合技術を利用することにより内部で架橋構造をつくり安定した構造をとることから、吸脱着による損傷が少なく繰り返し利用が可能である。

【0030】

<金属捕集材の評価方法>

(1) 開孔径

金属捕集材を30で12時間以上真空乾燥を行って約2mm×5mmを切り取り、試料台に電顕用の導電性両面テープで貼付けて固定し、更に電顕用銀ペーストを該捕集材の四隅に塗って試料台との導通を図り、金をターゲットとしたイオンスパッタを実施した(日立、E-1010)。走査型電子顕微鏡(日立、SEMEDX type N)を用いて無作為に選んだ50点の開孔部について長さ幅を測定した。尚、該捕集材が厚い場合それぞれの開孔部の奥にも捕集材繊維が存在する確率が高いが、本発明においては電顕画像として現れない捕集材繊維は無視して開孔部とした。各開孔部の長さ幅の平均値をその開孔径とし、該50点についてその平均値を該捕集材の開孔径とした。本発明において該開孔径は10μmから300μmであるが、好ましくは30μmから150μmである。

【0031】

(2) 開孔率

上記開孔径と同様に走査型電子顕微鏡観察を行い、画像を紙媒体に出力し秤量した(重量A)。該紙媒体の開孔部を切出して秤量した(重量B)。開孔率は次式で求めた。

$$\text{開孔率}(\%) = 100 \times B / A$$

本発明において該開孔率は10%から50%であるが、好ましくは20%から30%である。

10

20

30

40

50

【0032】

(3) 繊維径

上記開孔径と同様にして走査型電子顕微鏡観察を行い、無作為に選んだ50点において繊維径の測定を行い、それらの平均値を求め該捕集材の繊維径とした。

上記の開孔径と開孔率を実現するため、本発明において金属吸着機能を有する官能基が導入された有機高分子繊維の繊維径は5 μmから50 μmである。繊維径が細かい方が比表面積が増し金属捕集には有利であるが、他方繊維径が細かい場合開孔径と開孔率が小さくなる傾向があり、捕集材内部への液体浸透性が低下してしまい、金属捕集性能が捕集材全体としては低くなってしまふ。総合的に高い金属捕集性能を実現するためには上記繊維径であることが重要である。

10

【0033】

(4) 厚み

金属捕集材を上記開孔径測定と同様に真空乾燥を行い、シックネスゲージ(ミットヨ、7301)で測定した。

本発明において厚みは10 μmから500 μmであるが、好ましくは10 μmから100 μmである。

【0034】

(5) 目付量

上記開孔径測定と同様に乾燥させた捕集材を、3 cm × 3 cmの正方形に切出し秤量した。面積当たりの重量として目付量を求めた。(単位はg/m²)

20

本発明において目付量は5 g/m²から25 g/m²であるが、好ましくは10 g/m²から20 g/m²である。

【0035】

厚みが薄く、目付量が低いほど金属捕集材の繊維に均等に液体が接触でき目的元素の捕集には有利であるが、使用環境に応じてより金属捕集材に力学的強度を付与したい場合には、上記範囲内で厚みを増す、及び目付量を高めればよい。

【0036】

(6) 膨潤度

金属捕集材を3 cm × 3 cmに切出し、後述の捕集評価(捕集金属の定性及び定量評価)と同じ条件で24時間浸漬した後取出し、紙ウエスで押し挟んで付着液体を吸取って速やかに秤量した(重量C)。さらに該捕集材を30 で12時間以上真空乾燥させ秤量した(重量D)。そして、次式によって金属捕集時の膨潤度を求めた。

30

$$\text{膨潤度}(\%) = 100 \times (C - D) / D$$

【0037】

目的とする金属を捕集している状態での膨潤度を新たな指標としてグラフト率等の物性を適切に制御し、高い捕集速度と捕集容量を達成することができる。該金属捕集材の個々の繊維において、その断面に均等にキレート形成基が分布していることが分かっており、繊維の中心部までキレート形成基を有効に利用することが高速且つ大容量の捕集材として必要であった。本発明では、繊維の膨潤度を指標として適切にグラフト率等の物性を制御することで目的を達成した。捕集状態での膨潤度は好ましくは150%から2000%であり、更に好ましくは200%から1400%である。より高速な捕集を行いたい場合はこの範囲で高い膨潤度を選び、また捕集材の力学的強度を増したい場合はこの範囲で低い膨潤度を選べばよい。

40

【0038】

(7) 捕集金属の定性及び定量評価

目的とする金属元素を含む液体に所定時間浸漬させた金属捕集材を約2 × 2 cm切出し、精製水で洗浄した。上記開孔径測定と同様に乾燥させた後、秤量した。次いで硝酸(関東化学、超高純度試薬、硝酸1.42)の原液と混合し、マイクロ波試料前処理装置(マイルストーンゼネラル、ETHOS900、最大500W)で湿式分解させ均一な溶液を得た。該溶液を硝酸(前述、超純水で希釈)0.5%で適宜希釈し、ICP-AES(P

50

erkin Elmer、Optima 4300 DV)、又はICP-MS(セイコーインスツル、SPQ9700)で定性及び定量評価した。乾燥後の捕集材重量当たりの捕集量として求めた。(単位はg/kg(捕集材):すなわち、単位捕集材(kg)あたりの捕集金属量(g))

【0039】

以下、本発明を実施例により更に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【実施例】

【0040】

次に本発明の具体的実施例について説明する。

10

(実施例1)

・不織布の作製

ポリプロピレン(旭化成ケミカルズ)及びポリエチレン(同、サンテックTM-HD)を重量比50:50で用いた。これらを用いて溶融紡糸法でコンジュゲート糸を作製し、次いでエアスルー法で30cm幅の不織布を作製した。

【0041】

・モノマー溶液の調製

2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート(共栄社化学、ライトエステルP-2M)を、モノマー濃度が20%になるようにメタノールと純水の混合溶媒(メタノール20重量%)で調製した。ガス洗浄瓶で30分以上窒素バブリングさせた。

20

【0042】

・電子線照射

上記不織布1.21gをジッパー付きビニール袋に入れて、内部を窒素で置換し密封した。該ビニール袋をドライアイス上に固定した状態で、2MVに加速した電子線を200kGy照射した。

【0043】

・グラフト重合

反応容器に上記モノマー溶液100g及び電子線照射済み不織布を速やかに移し、雰囲気窒素置換し容器内の酸素濃度を10ppm以下とした後密栓した。これを60に調温した恒温水槽に固定して12時間反応させた。このグラフト重合サンプルを取出し、メタノール(和光純薬、試薬一級)で洗浄した。そして30で真空乾燥を12時間行い、3.05gのグラフト重合サンプルを得た。

30

【0044】

・構造の評価

前述の方法に従って各項目について測定したところ、開孔径が92μm、開孔率が19%、繊維径が23μm、厚みが102μm、目付量が16g/m²、膨潤度が630%であった。

【0045】

・捕集金属の定性と定量評価

スカンジウムの捕集量を評価した。群馬県草津温泉から採取した室温の温泉水(pH1.72、スカンジウム濃度36ppb)1Lに捕集材を入れ、マグネティックスターラーで攪拌した。1時間毎に温泉水を交換し、8時間浸漬を継続した。前述の方法に従ってスカンジウムの捕集量を評価したところ、0.56g/kg(捕集材)であった。

40

【0046】

(実施例2)

・不織布の作製

サイザル麻の葉脈繊維の蒸解、洗浄、異物除去、抄紙、乾燥を行い、30cm幅の不織布を作製した。これを50の温風で乾燥させた。

【0047】

・モノマー溶液の調製

50

アクリロニトリル（関東化学製、試薬鹿特級）70重量部、メタクリル酸（関東化学製、試薬鹿1級）30重量部、N,N-ジメチルスルホキシド（キシダ化学、試薬）100重量部を混合し、ガス洗浄瓶で30分以上窒素バブリングさせた。

【0048】

・電子線照射

上記不織布1.87gに対し、実施例1と同様にして電子線20kGyを照射した。

【0049】

・グラフト重合

上記で電子線照射した不織布サンプルと上記モノマー溶液100gとを、実施例1と同様に反応させることで、グラフト重合を行った。但し反応温度は40℃、反応時間は48時間とした。得られたグラフト重合サンプルに対し実施例1と同様にメタノール洗浄と真空乾燥を行い、3.20gのグラフト重合サンプルを得た。

10

【0050】

・キレート形成基の導入

塩酸ヒドロキシルアミン（関東化学、試薬特級）3重量部、メタノール（和光純薬、試薬一級）48.5重量部、精製水（共栄製薬）48.5重量部を混合溶解させ、水酸化カリウム（和光純薬、試薬特級、粒状）で中和しpH7.0とした。該中和液200gを環流器付き反応容器に入れて80℃に加熱し、上記グラフト重合サンプル1.91gを入れ1時間反応させた。該サンプルを取出し、精製水次いでメタノールで洗浄し、30℃の真空乾燥器で12時間乾燥させた。次いで水酸化カリウム（和光純薬、試薬特級、粒状）と精製水（共栄製薬）より2.5重量%の水溶液を調製した。該水溶液を環流器付き反応容器に入れて80℃に加熱し、上記サンプルを入れ30分反応させた。その後、サンプルを精製水でpH11未満となるまで洗浄した。サンプルの一部を評価用に切取り、乾燥を防ぐため、精製水少量と密栓保管した。

20

【0051】

・構造の評価

前述の方法に従って各項目について測定したところ、開孔径が106μm、開孔率が23%、繊維径が15μm、厚みが48μm、目付量が14g/m²、膨潤度が160%であった。

【0052】

・捕集金属の定性と定量評価

バナジウムの捕集量を評価した。25℃に調温した砂濾過海水の10cm/秒の流れ中に捕集材を設置し、28日間浸漬した。前述の方法に従ってバナジウムの捕集量を評価したところ、3.2g/kg（捕集材）であった。

30

【0053】

（実施例3）

・不織布の作製

コットンリントーを原料として銅アンモニアレーヨン法で再生セルロース長繊維を作製し、水流絡合法で30cm幅の不織布を作製した。これを50℃の温風で乾燥させた。

【0054】

・モノマー溶液の調製

実施例2と同様にして行った。

【0055】

・電子線照射

上記不織布1.57gに対し、を実施例1と同様にして電子線照射した。（50kGy）

【0056】

・グラフト重合

上記で電子線照射した不織布サンプルと上記モノマー溶液100gとを、実施例1と同様に反応させることで、グラフト重合を行った。但し反応温度は40℃、反応時間は48

40

50

時間とした。得られたグラフト重合サンプルに対し実施例 1 と同様にメタノール洗浄と真空乾燥を行い、2.91 g のグラフト重合サンプルを得た。

【0057】

- ・キレート形成基の導入
実施例 2 と同様に行った。

【0058】

- ・構造の評価

前述の方法に従って各項目について測定したところ。開孔径が 98 μm 、開孔率が 19 %、繊維径が 18 μm 、厚みが 89 μm 、目付量が 18 g/m^2 、膨潤度が 200 %であった。

10

【0059】

- ・捕集金属の定性と定量評価

ウランの捕集量を評価した。実施例 2 と同様に砂濾過海水に 28 日間浸漬した。前述の方法に従ってウランの捕集量を評価したところ、3.0 g/kg (捕集材)であった。

【0060】

(比較例 1)

不織布の作製においてメルトブロー法を用いたことを除き、実施例 1 と同様に捕集材の合成と評価を行った。得られた捕集材は、開孔径が 26 μm 、開孔率が 8 %、繊維径が 3 μm 、厚みが 63 μm 、目付量が 20 g/m^2 、膨潤度が 540 %であった。スカンジウム

20

の捕集量は、0.22 g/kg (捕集材)であった。

【0061】

(比較例 2)

不織布の作製において抄紙工程の繰返し回数を増やしたことを除き、実施例 2 と同様に捕集材の合成と評価を行った。得られた捕集材は、開孔径が 37 μm 、開孔率が 11 %、繊維径が 20 μm 、厚みが 210 μm 、目付量が 54 g/m^2 、膨潤度が 190 %であった。バナジウムの捕集量は、1.3 g/kg (捕集材)であった。

【0062】

(比較例 3)

不織布の作製において、紡糸液の温水中への紡出速度を増したこと、及びその後の積層工程のネット移動速度を減じたことを除き、実施例 3 と同様に捕集材の合成と評価を行った。得られた捕集材は、開孔径が 230 μm 、開孔率が 31 %、繊維径が 55 μm 、厚みが 580 μm 、目付量が 110 g/m^2 、膨潤度が 120 %であった。ウランの捕集量は、1.5 g/kg (捕集材)であった。

30

【0063】

【表 1】

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3
基材材料	ポリプロピレン+ ポリエチレン		サイザル麻の 葉脈繊維		再生セルロース (コットンリントー)	
開孔径 (μm)	92	26	106	37	98	230
開孔率 (%)	19	8	23	11	19	31
繊維径 (μm)	23	3	15	20	18	55
厚み (μm)	102	63	48	210	89	580
目付量 (g/m^2)	16	20	14	54	18	110
膨潤度 (%)	630	540	160	190	200	120
捕集量 (g/kg (捕集材))	0.56	0.22	3.2	1.3	3.0	1.5
捕集金属	(Sc)	(Sc)	(V)	(V)	(U)	(U)

10

【0064】

表1に示した通り、本発明の金属捕集材は優れた捕集能を示している。

20

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明の金属捕集材は、液体に溶存する有用又は有害金属を工業的に回収又は除去することが可能であり、特定の金属を選択的に高速且つ多量に捕集することができる。更に簡便な接触方法で目的とする金属元素を捕集することができ、且つ取扱性に優れ、捕集した金属の脱落や捕集材の破れ、千切れ等による捕集材の散逸などによる環境への負荷も小さいという特徴を有する。温泉水や海水等に溶存する有用元素を資源として利用することが可能となる。また種々の廃水等に含まれる有害金属を捕集除去することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 2 F 1/28 (2006.01) C 0 2 F 1/28 B

(74)代理人 100128381

弁理士 清水 義憲

(74)代理人 100133307

弁理士 西本 博之

(72)発明者 鈴木 太郎

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内

(72)発明者 瀬古 典明

群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

(72)発明者 玉田 正男

群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

(72)発明者 佐伯 誠一

群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

(72)発明者 稲富 直彦

千葉県夷隅郡御宿町岩和田300番地 公益財団法人海洋生物環境研究所 中央研究所内

審査官 松村 真里

(56)参考文献 特開2009-090259(JP,A)

特開2011-125853(JP,A)

特開2011-045816(JP,A)

特開2005-349241(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 3 4

C 0 2 F 1 / 2 8