平成 23 年度学会賞

受賞論文

放射線加工技術を駆使した水処理材料の創製研究

瀬古 典明, 玉田 正男

独立行政法人 日本原子力研究開発機構 〒370-1292 高崎市綿貫町 1233

(受理日: 2012 年 4 月 27 日)

要 旨

放射線の高いエネルギーを利用して高分子材料を加工する技術の一つに放射線グラフト重合技術がある。この技術は、既存の材料の形状や特性を生かしながら、目的とする機能を付与することができる極めて優れた技術である。本技術を駆使して、既存の繊維材料を基材に用いて水処理捕集材料を創製する技術開発を進め、ビル空調用冷温水から鉄を除去する処理材、温泉水中に溶存するスカンジウムを吸着する捕集材に加え、工業化に有効な捕集材製造コストの低減化に寄与でき、環境に配慮した新しいエマルショングラフト重合技術、さらに、エマルショングラフト重合により可能にした低線量グラフト重合による天然高分子を基材に利用した環境に優しい捕集材等の開発など、水環境における環境浄化・保全、資源確保の観点で進めた実用化研究の成果について述べる。

キーワード: 放射線グラフト重合, エマルション, 捕集材, 金属資源, 環境浄化

1. 放射線グラフト重合の魅力

放射線を利用して高分子材料を加工する方法として、高分子材料に新たな機能を付与することが可能なグラフト重合¹⁾がある。この技術では、まず、高分子基材に放射線

を照射し、そのエネルギーによって高分子基材中の炭素と水素との結合を切断して、活性種（ラジカル）を生成させる。このラジカルにビニル結合を有するモノマーを接触させると、ラジカルを起点に重合が開始し、ポリマー鎖（グ

*本稿は平成 23 年度「技術賞」の研究内容をまとめたものである。

Noriaki SEKO

筆者紹介

[略 歴] 1996 年 神奈川大学大学院工学研究科修士課程修了

1996 年 日本原子力研究所入所

2005 年 群馬大学 博士（工学）取得

2010 年 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 環境機能高分子材料研究グループリーダー

[専 門] 放射線化学, 高分子化学

[連絡先] 〒370-1292 高崎市綿貫町 1233 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 環境機能高分子材料研究グループ

E-mail: seko.noriaki@jaea.go.jp

Masao TAMADA

筆者紹介

[略 歴] 1980 年 大阪大学大学院工学研究科石油化学専攻修士課程修了

1980 年 日本原子力研究所入所

1989 年 工学博士（大阪大学）

2004 年 日本原子力研究所材料開発部環境機能材料研究グループリーダー

2009 年 量子ビーム応用研究部門環境・産業応用研究開発ユニット長

2012 年 日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所長

[専 門] 放射線化学, 高分子化学

[連絡先] 〒370-1292 高崎市綿貫町 1233 日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所

E-mail: tamada.masao@jaea.go.jp

ラフト鎖)が形成される。主な重合工程は、①重合反応開始種となるラジカル生成のための基材への放射線の照射、②モノマーのグラフト重合、③必要に応じたグラフト重合鎖中の官能基を化学反応によりイオン交換基などへの変換、である。この放射線グラフト重合の特長として、汎用の高分子材料をそのまま基材として利用することができる。そして、その基材の性質を保持したまま新たな機能を付与することができることである。この特長を生かして、ポリエチレンのシートに導電性のグラフト鎖を付与して作製したボタン電池用隔膜²⁾、フッ素基板の表面加工³⁾、次世代型燃料電池膜⁴⁾などに応用されている。

他にも、親水性や透水性の高い繊維材料をグラフト重合の基材にすると、グラフト重合を施した繊維状の捕集材は、水中に溶存する金属イオンを高速に捕捉することができるようになる⁵⁾。この水処理に関しては、古くから濾過膜を用いた水処理が実施されているが、特にグラフト重合を応用することにより、環境に配慮した省エネルギー化、省スペース化などを実現することができる。

本稿では、これらの特色を有する新しい放射線グラフト重合技術と水処理材料開発への応用について紹介する。

2. グラフト重合捕集材の適応例

2.1 ビル空調用冷温水処理用捕集材⁶⁾

オフィスビルなどの空調用冷温水設備では、1,000 m³を超える大量の水を地下水槽に貯留し、冷却又は加熱して、ビル内の配管を通して循環させることにより、冷暖房を行っている。このような空調設備は、長期間かつ連続的に運転が行われており、空調用冷温水配管から鉄や銅などの金属が徐々に溶出し、貯留水の中に蓄積される。貯留水使用期間が長期に渡るものでは、鉄の濃度が4 ppm、銅が1 ppm程度までに達する。このような金属成分は配管の腐食や水中に溶存する他のカルシウムやマグネシウムと結合し、スケールと呼ばれる析出物となって配管内壁に付着し、その結果、熱伝導効率が低下して、余計な空調用電力が必要となる。空調用冷温水配管の腐食やスケール付着を防止するため、従来は高価な薬剤の添加などで、溶存金属濃度の上昇を抑制し、水質改善を行う策が講じられてきた。しかし、この対策に要する費用は、1,000 m³規模の貯留水槽で年間1,200万円程度と高額で、設備の維持管理上大きな負担となっていた。しかし、オフィスビルなどの空調設備では、商業施設で共有されているケースが多く、日常運営のため、設備を停止することが困難であり、薬剤の添加対策が多く講じられている。環境汚染への危惧から、薬剤の使用を避けたいとの要望が高まっており、薬剤を使わず、低コストで簡便に空調用冷温水中の金属成分を除去する技術が強く求められていた。そこで、グラフト捕集材による水中溶存金属回収技術によって、冷温水貯水槽中の鉄、銅など、腐食によって溶出した金属類を、ビル設備を停止すること無く、除去可能な水質改善装置の開発を

Fig. 1 Effect on space velocity on removal of metal ion using fibrous adsorbent synthesized by graft polymerization.

行った。貯留水中の金属成分の除去には、リン酸基をリガンドとした捕集材を適用し、スケール付着の抑制には、同時に電磁場処理技術を適用し、電磁場内に貯留水を通過させ、スケールの析出を防止する手法を採用した。グラフト重合で作製した捕集材の評価は、300 Lのベンチスケールで行った。まず、基材が不織布繊維であるため、圧力損失が極めて少ない捕集材が合成できる利点を生かして、通液方向と捕集材の接触面が垂直になるように装置設計をした。Fig. 1に示すように、繊維径が20 μm程度の繊維状捕集材は、処理液との接触効率がよく、高速での通液処理時にも除去能力が低下しない。しかし、現実には、析出した鉄が化合物を形成するため、捕集材自体に目詰まりが生じ、所定の吸着能力が発揮できなくなることが確認された。そこで、水の流れをグラフト捕集材の面に対して平行にして通液させる配置とし、処理液を循環させる方式を採用した。この捕集率が低い平行通液でも時間をかけて処理する方式では、空調設備を停止することなく、貯留水槽から鉄や銅などの金属成分を効率的に除去することができ、ビルや商業施設への設置に適している。また、小型で100 m³用の水質改善ができる可搬装置に仕上げられたことから、必要に応じて空調用冷温水設備に移動させて、浄化処理できる (Fig. 2)。水質改善装置を用いて、6.6 ppmの鉄イオンを含む300 Lの地下水を処理した結果、5日間の連続運転で上水道の水質基準値以下の0.02 ppmにまで濃度を下げることができた。配管内の循環水を通液させた処理前後に捕集材は鉄が吸着して茶褐色となるが、薄い酸に浸すだけで元の色に戻ることから捕集材に捕捉した鉄を容易に回収することもできる。つまり、捕集材は極めて簡単な処理で繰り返し利用することができる。

2.2 酸性処理水に対する捕集材の開発

レアメタルは産業上貴重な金属であり、安定した供給が切望されている。一方で温泉などの地下湧水には多種の有用な金属が溶存しており、資源の新たな供給源として注目されている。有用な金属が含まれる湧水の水質の多くは酸性であり、グラフト捕集材を適合するためには、耐酸性で

Fig. 2. Transportable purification-system using graft adsorbents for circulating water contaminated by Fe ion.

あることが要求される。そこで、レアアースの供給不足を解消するため、鉱山以外の新たな金属資源を探索する目的で、群馬県草津温泉の酸性湧出水に溶存する金属の捕集試験を試みた。水温が 94°C 、pH が 1.4 であり、非常に強い酸性水である草津温泉の源泉中には燃料電池の素材の一部に使用されるスカンジウムが溶存している。濃度は 10～30 ppb と、決して高濃度とはいえないが、ほぼ無尽蔵に湧出することを考慮すれば、総量は膨大になる。

スカンジウムはアルミニウムに 0.2% 添加することで、融点が 660°C に向ふことと機械的強度が 20% 増加するなどの効果をもたらすため、半導体用の配線材料や飛行機・自動車の軽量化材としてのニーズもある⁷⁾。しかし、現在はウラン鉱石の副産物として、ウクライナやオーストラリアで地下 1,000 m の深さから鉱石を採掘しているため、安定な供給の目途がたらず、1 kg あたり 200 万円であるといわれている⁸⁾。

捕集材として、スカンジウムに対して吸着性能が良好で、かつグラフト鎖に架橋構造を付与した耐熱性のある捕集材として、リン酸型の捕集材を開発した。小片の捕集材を 1 日、浸漬させて試験を行ったところ、時間の経過とともに捕集材の色は濃くなる傾向にあった。源泉と温泉排水中に捕集材を浸漬させた際のスカンジウムの吸着量は、浸漬時間の増加に伴って増加し、約 1 日の浸漬で高品位な鉱石中のスカンジウム濃度 (0.1 g/kg) と比較して、温泉排水中では 2 倍、源泉においては 15 倍に達することがわかった (Fig. 3)⁹⁾。温泉水からスカンジウムを捕集する技術の実用化を進めるためには、捕集材の大量合成方法及び効率的な捕集技術の開発が不可欠であることから、この 2 点に重点をおいて研究開発を進めた。これまで実験室規模として $5 \text{ cm}\phi$ のガラス反応管を用いていた。この

Fig. 3 Scandium adsorption with phosphoric acid type adsorbent in Kusatsu hot springs.

系では、予め、基材を照射した後、ガラス反応管に移送して、モノマー溶液を添加し、グラフト重合を進めた。グラフト重合工程のスケールアップを行うため、反応容器に充填して照射を行い、基材の移送を行うことなく温調したモノマー溶液を反応容器に流しながら循環して行う新しいカートリッジ方式を考案した。グラフト重合により得られた捕集材は、内径 155 mm、高さ 50 cm の吸着カラムに合わせて円形に切り出して充填する積層型(a)と、切り出さず直接芯材に巻き付けて通液させる巻付型(b)の2つの方式でスカンジウムの吸着特性を評価した。温泉水は1時間あたり捕集材体積の 60～250 倍の流量を通液し、吸着カラムを2個装填可能なベンチスケール装置を製作して、草津温泉に設置した (Fig. 4)。積層型の吸着カラムの場合、温泉水の通液速度 (流量/捕集材体積) が 250/h

以下では、1,500 L の温泉水中のスカンジウムを 95% 以上回収できることがわかった。また、積層型の 3 倍量の捕集材を充填可能な巻付型では、通液速度が 250/h 以下では、4.5 kL の温泉水中のスカンジウムを 95% 以上、13 kL の温泉水中のスカンジウムを 50% 以上回収できることがわかった (Fig. 5)。巻付型では、一つのカラムで、最大 60~80 mg のスカンジウムを回収できた。以上のことから、吸着カラム当たりのスカンジウム捕集量を増大させることが可能であり、捕集材の交換が容易で操作性に優

Fig. 4 Pilot-scale recovery system of scandium in hot spring water using column packed with graft adsorbent roll.

Fig. 5 Breakthrough curves of scandium adsorption with rolled adsorbent in pilot-scale system.

れている点から、巻付型のカラムが有効であった。カラムの交換頻度は通液速度に合わせて 3 から 12 時間間隔の範囲で行うことができ、スカンジウム捕集量としては年間約 220 g 採れることがわかった⁹⁾。

2.3 自立型海水ウラン捕集材の開発

海水中に溶存するウラン濃度は 3 ppb と極微量であるが、日本近海を流れる海水量からウラン量を積算すると、現在経済的に採掘が可能とされる鉱山ウランの総埋蔵量に匹敵する。加えて、日本海流 (黒潮) が沿岸近くまで接近しているため、海水温度が高く、日本は海洋からの資源・エネルギー確保に適した立地条件である。また、海底の岩盤表層には海水中のウラン溶存量の 1000 倍以上が含有されており、海水からウランを捕集しても岩盤からの侵出により溶存濃度は一定に保持されると考えられている。日本の優位な位置を生かしたエネルギー資源のセキュリティ対策として、海水からのウラン捕集技術について、経済的な観点から開発したモール状ウラン捕集材とその係留方式について紹介する。

これまでの海水中のウラン捕集研究から、捕集コストの 8 割以上を捕集材の係留経費が占め、捕集材を係留するシステムの軽量化がウラン回収コストの合理化に向けて重要な課題であった¹⁰⁾。係留装置の軽量化を図るため、浮きを内蔵し海底から自立することのできるモール状捕集材 (Fig. 6) を考案し、海洋試験によるウラン吸着性能の評価を進めた。このモール状捕集材は、ポリエチレン糸に放射線を照射したのち、グラフト重合と化学処理によってアミドキシム基を導入して得ることができる。この捕集材は、芯部にフロートを組み込み、周部には捕集機能を備えることで、それ自体で海底から立ち上げ係留することができる。捕集機能はグラフト重合で作製した糸状捕集材をモール状に加工することで付与可能であり、また、任意の長さの捕集材を作製することが可能である。

海洋試験におけるモール状捕集材の性能評価は、海水温が高いほど捕集効率には有利に働くことから沖縄県の海域で実施した¹¹⁾。形状による捕集効果の検討では、モール状捕集材のループ長 (フロートの組み込んだ芯部から端までの長さ) が 10 cm, 15 cm, 22.5 cm とした場合、ループ

Fig. 6 Braid type uranium adsorbent for self-supporting mooring system.

長が長くなるにつれて、捕集材外側の捕集量は高くなり、2.5 g-U/kg-捕集材となる結果が得られた。しかし、ループ長が長くなるにつれ、芯部ほど捕集量が低下するため、捕集材重量あたりの捕集量は、ループ長に関わらず一定であった。また、海水中の深度の異なる位置での捕集量の差異は認められず、捕集材 1 kg あたり、平均で 1.5 g のウランを捕集することができた。従来の布状捕集材を積層して作製した捕集材カセットの海洋試験結果と比較すると、捕集材カセットが 0.5 g であるのに対し、3 倍の吸着量が得られた (Fig. 7)。これは、海水温が 10°C 上昇することで 1.5 倍の効果があり、さらに、モール状に形状を改良したことにより海水との接触効率が 2.0 倍に向上したことに起因している。

これまでの捕集材カセットの係留システム¹²⁾とモール状捕集材の係留システムを比較すると、モール状捕集材を利用した係留システムでは海面を使用しないため、波浪の影響を受けず、安全面から見ても実現度が高い。捕集材カセットの係留システムでは約 80% が係留のため費用であり、捕集材 350 kg を係留する部分の総重量は約 4 トンである。モール状捕集材を利用した場合、その重量が 10 分の 1 程度に軽減され、海域における占有面積も大幅に減少できる。また、その係留方法の特性から、海象の影響も受けにくく、船舶の航行にも支障をきたさない。そこで、効率的・経済的に捕集する係留システムとして、モール状捕集材とシンカーを交互につないで海底から立上げ係留し、その端部に回収装置を接続する方式を考案した。この方式で、モール状捕集材の流水抵抗試験に基づいて捕集材を係留するために必要なシンカーの重量を検討した結果、捕集材 1 kg あたりの係留資材の重量が 8 kg 程度になった。これは従来の布状捕集材を用いたシステムの重量の 1/5 にあたる。次に、捕集材のウラン捕集性能および繰返し使用耐久性が高くなるので海水ウランの回収コストは低

くなる。繰返し使用回数を 18 回、また、30 日の浸漬あたりのウラン吸着量 3 g-U/kg-捕集材¹⁰⁾から 60 日換算した量 4 g-U を引用すると、ウラン 1 kg あたり 25,000 円程度で回収可能であることが試算できた。

3. エマルショングラフト重合の発見

グラフト鎖を形成させるために必要なモノマーは水に不溶なものが多く、メタノールなどの有機溶媒に希釈して用いることが多い。しかしながら、溶媒などの廃液が生成し、環境への負荷が否めない。環境に優しい溶媒として、水をグラフト重合に適合させるため、水に不溶なモノマーを界面活性剤の共存下、乳化させて均一に分散させることを考案した。その結果、このエマルション系でグラフト重合を行うと、著しく反応効率を向上することがわかった。そこで、このグラフト重合反応の促進効果を検討するため、グリシジルメタクリレート (GMA) のエマルショングラフト重合における反応時間と反応率の関係について、有機溶媒としてメタノール用いた系と比較し、効率性を評価した。GMA はエポキシ基を有し、グラフト重合後に様々な官能基が導入可能なモノマーである。界面活性剤として、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート (Tween20) を用いてエマルションを形成しているミセル状態を調べた。その結果、Fig. 8 に示すように、エマルション系では反応が促進され、3 時間の反応でグラフト率は 150% に達した。これを有機溶媒の系と比較すると、約 10 倍の速さで反応が進行することがわかった。また、モノマーと界面活性剤で形成するエマルション溶液のミセルの径が増大するにつれ、グラフト反応率が低下する傾向がみられたことから¹³⁾、モノマーと界面活性剤の組み合わせにより、ミセル径を抑制することでグラフト反応速度も制御できると考えた。より小さな径のミセルを形成する Tween20 を用いた GMA のグラフト重合では、Fig. 9 に示すように、グラフト捕集

Fig. 7 Uranium adsorption of braid-type and stack-type adsorbent in marine experiments.

Fig. 8 Degree of grafting using 5% GMA in emulsion system with 0.5% SDS and organic system (methanol).

Fig. 9 Time conversion of degree of grafting at various doses in emulsion graft polymerization of GMA onto polyethylene nonwoven fabric.

Fig. 10 Effect of dose on degree of grafting onto cellulose nonwoven fabric with 2% GMA emulsion solution.

材に必要なグラフト率を従来の5分の1の40 kGy以下の線量で達成できることを見出した¹⁴⁾。グラフト重合を用いて、繊維状の金属捕集材を作製することで、高速に低濃度の金属を除去できるが、製造コストの関係から、一般の排水処理等への応用は困難であった。よりコストパフォーマンスの優れた応用分野として、半導体プロセスに用いられる洗浄液からの金属除去という用途がある。しかし、この応用分野においても、実用的な製造ではコストを低減化する必要があった。そこで、成果を基に、有機成分の溶出が極めて少なく、市販の樹脂に比べて2,000倍高速に微量の金属を除去できるスルホン酸基を導入したグラフト材料の合成プロセスの線量低減化に成功し¹⁵⁾、半導体製造プロセスで用いられている洗浄水のフィルターとして実用化に繋げることができた¹⁶⁾。

3.1 生分解型材料を用いた捕集材

エマルジョングラフト重合は、グラフト重合に要する線量を低減化できるため、放射線照射により強度が低下してしまう天然高分子を基材として使用可能にした。この技術により、セルロースを基材に用いた環境に優しいエコマテリアルの捕集材の創製と生分解性の喪失と回復を制御可能な技術を開発し、使用中に分解が起こらない新しい生分解性高分子を考案した。生分解型のセルロース基材を用いたグラフト反応は、グリシジルメタクリレート (GMA) の濃度が1~5%のエマルジョン溶液中 (反応温度40℃, 反応時間1時間) で行ったところ、これまで捕集材を作製するために必要であった線量の20分の1に相当する10 kGyの照射でも100%以上の反応率を得ることができた (Fig. 10)。次いでアミノ化処理して得たエチレンジアミン型 (EDA) 及びジエチレントリアミン型 (DETA) 捕集材の、水銀に対する吸着性能を評価した。官能基量は各々、EDA型2.9 mol/kg, DETA型2.8 mol/kgのものをを用いた。吸着2時間後の捕集材に吸着された水銀量の分配係数は、pH 3付近の弱酸性領域において性能が最も高

Fig. 11 Microbial degradation of EDA-type grafted adsorbent and cellulose nonwoven trunk fabric.

く、EDA型 1.9×10^5 , DETA型 2.3×10^4 となった¹⁷⁾。カラムを用いた水銀吸着試験では、水銀の水質の環境基準である5 ppbの時点を超え点として評価した場合、pH 3の水銀溶液を空間速度=50 h/hで最大の吸着性能を示し、捕集材1 kgあたり92 gの水銀を吸着出ることが分かった。また、吸着した水銀は、1 M塩酸を用いて100%溶離することが出来た。また、グラフト率100%~150%程度の範囲でアミン基を導入した材料は、基材に対してグラフト鎖の割合が多くなることから、生分解機能を保持することが困難であることが予想されたが、グラフト鎖を構成するアミン基およびエステル基の分解により生分解することを見出した (Fig. 11)。

次に、微生物により産生できる材料として注目されている微生物産生脂肪族ポリエステルの一つであるポリ(3-ヒドロキシブチレート) (PHB) の生分解性の制御を試みた。PHBは表面から優先的に酵素により分解されるが¹⁸⁾、この分解性を抑制することで、石油系のプラスチックと同様に長期間安定して使用可能な材料の創製を進めた。PHBに非生分解性成分のアクリル酸および酢酸ビニ

Fig. 12 Off-On control of biodegradability by grafting of vinyl acetate on PHB.

ルをグラフトし、生分解速度を抑制することを考案した。グラフト率の増加に伴い、PHB 基材表面をグラフト鎖が覆い、酵素が作用しづらくなって生分解性は低下し、5 % を超えると完全に消失した。しかし、その後グラフトした PHB を 190℃ 度で加熱すると、PHB 表面のグラフト鎖は基材内部と熔融混合され、PHB 部が表層に現れることで分解性が復元した。この結果から、グラフト率が 5 % 以上で分解性を示さなくなることを利用すると、分解性を抑制することも可能となり、加熱処理を行うことで、生分解性の OFF-ON 制御を実現できた。また、グラフト重合した酢酸ビニルのグラフト鎖を室温で 8 時間アルカリ処理し、加水分解してポリビニルアルコール鎖に転換することでも生分解性を OFF-ON 制御できることがわかった (Fig. 12)¹⁹⁾。この場合、加水分解で生成したポリビニルアルコールも、生分解性であり、環境に負荷を与えないことから、より環境に優しい材料の創製に繋げることができた。

参考文献

- 1) H. Kudo (ed), "Houshasen Riyō", Chapter8, Ohmsha, (2012), p. 61.
- 2) M. Tanaka, *Nonwoven Rev.*, **15**(2), 1 (2004).
- 3) N. Ito, A. Mase, Y. Kogi, N. Seko, M. Tamada, H. Shimizu and E. Sakata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 106506-1 (2010).
- 4) K. Sato, S. Ikeda, M. Iida, A. Oshima, Y. Tabata and M. Washio, *Nucl. Instr. Meth. B*, **208**, 424 (2003).
- 5) N. Seko, F. Basuki, M. Tamada and F. Yoshii, *React. Funct. Polym.*, **59**, 235 (2004).
- 6) N. Seko, A. Yoshii, T. Shiozawa, Y. Tsunoda, H. Otani, A. Inoue, H. Hoshina, Y. Ueki and M. Tamada, *EcoDesign 2009*, **39**, 1191 (2009).
- 7) T. Fujikawa, *Keikinzoku*, **49**(3), 128 (1999).
- 8) N. Seko, *Radiation and Industries*, **111**, 52 (2006).
- 9) N. Seko, H. Hoshina, N. Kasai, Y. Ueki, M. Tamada, T. Kiryu, K. Tanaka and M. Takahashi, *J. Ion Exchange*, **21**, 117 (2010).
- 10) M. Tamada, N. Seko, N. Kasai and T. Shimizu, *Tran. Atomic Energy Soc. Jpn.*, **5**(4), 358 (2006) (in Japanese).
- 11) N. Seko, M. Tamada, N. Kasai, F. Yoshii and T. Shimizu, *A. J. Civil. Engineer. Oceans*, **20**, 611 (2004) (in Japanese).
- 12) N. Seko, A. Katakai, S. Hasegawa, M. Tamada, N. Kasai, H. Takeda, T. Sugo and K. Saito, *Nucl. Technol.*, **144**, 274 (2003).
- 13) N. Seko, N. T. Y. Ninh and M. Tamada, *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 22 (2010).
- 14) N. Seko, L. T. Bang and M. Tamada, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **265**, 146 (2007).
- 15) T. Takeda, M. Tamada, N. Seko and Y. Ueki, *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 223 (2010).
- 16) M. Tamada, Y. Ueki, N. Seko, T. Takeda and S. Kawano, *Radiat. Phys. Chem.*, in press.
- 17) A. Sekine, N. Seko, M. Tamada and Y. Suzuki, *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 16 (2010).
- 18) H. Abe, Y. Kikkawa, T. Iwata, H. Aoki, T. Akehata and Y. Doi, *Polymer*, **41**, 867 (2000).
- 19) Y. Wada, N. Seko, N. Nagasawa, M. Tamada, K. Kasuya and H. Mitomo, *Radiat. Phys. Chem.*, **76**, 1075 (2007).

Award Paper**R&D for graft adsorbents by radiation processing**

Noriaki SEKO and Masao TAMADA

Japan Atomic Energy Agency 1233 Watanuki, Takasaki, Gunma, 370-1292, Japan

(Received April, 27 2012)

Abstract

Fibrous adsorbent for removal and recovery of metal ions have been synthesized by graft polymerization. In the grafting, the functional groups which have high selectivity against for target metal ions such as Fe, Sc, As, and U are introduced onto nonwoven fabric. When the monomer has a chelate group which makes selective coordination bond to specific these ions, it was directly grafted on the trunk polymer. In the case of precursor monomer having functional groups such as epoxy ring, the grafted trunk fabric is chemically modified. The resultant fibrous adsorbent leads the swift adsorption of metal ions. This property by using fibrous material can reduce the column size of adsorbent in the purification of waste water. The size of purification equipment becomes quite compact and that implies total volume of equipment can reduce. Instead of organic solvent, emulsion system which disperses monomer micelles in water with assistance of surfactant was found to accelerate the graft polymerization. This means the air pollution from organic solvent can be avoided by water system grafting. Furthermore, since the emulsion grafting was highly efficient, the required irradiation dose was considerably lower compared to general organic solvent system. As a result, the emulsion grafting has enormous potential for natural polymer to use as a trunk material for grafting. If a natural polymer such as cellulose can be used, the dependence on petroleum resources, the amount of industrial waste and the generation of carbon dioxide will be reduced to some extent.

Keywords: Radiation grafting, emulsion, adsorbent, metal resources, environmental purification