一般論文

ゲルマニウム回収のための キレート多孔性中空糸膜の作成と吸着特性

Hunsuk Kim¹, Min Kim¹, 小澤 一郎², 斎藤 恭一^{2*}

杉田 和之², 玉田 正男³, 須郷 高信³

佐藤 克行⁴, 秋葉 光雄⁴, 市村 敬司⁴

¹東國大学安全工学科 Kyung-Ju, Korea

²千葉大学工学部物質工学科 〒293-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

³日本原子力研究所高崎研究所 〒370-1292 高崎市綿貫 1233

⁴株式会社浅井ゲルマニウム研究所 〒215-0004 川崎市麻生区万福寺 1-1-1

(受理日：2001年5月11日，受理日：2001年9月13日)

要 旨

ポリエチレン製多孔性中空糸膜を基材膜として，放射線グラフト重合法を適用し，エポキシ基をもつビニルモノマー，グリシジルメタクリレート（GMA）を重合した。その後，イミノジエタノール（IDE），ジイソプロパノールアミン（DPA）およびN-メチルグルカミン（NMG）とエポキシ基との反応によって，グラフト高分子鎖にキレート形成基を導入した。グラフト率やモル転化率を変化させて，さまざまなキレート形成基密度や透過流束をもつキレート多孔性中空糸膜を作成した。キレート形成基密度が約2 mol/kgのDPA基をもつキレート多孔性中空糸膜の透過流束は，基材膜のその50%になった。ゲルマニウムのキレート形成基への拡散移動抵抗が無視できるので，ゲルマニウム溶液の透過流量を上げると，キレート多孔性中空糸膜へのゲルマニウムの総括吸着速度が高まることを実証した。

1. 緒言

ゲルマニウムは，ポリエステル製の製造工程での重合触媒として利用されている^{1,2)}。特に，透明性や成型性に優れたペットボトル用ポリエチレンフタレートを製造するには触媒として酸化ゲルマニウムが不可欠である。わたしたちは酸化ゲルマニウムを高速で回収できる材料として，キレート形成基をもつグラフト高分子鎖を付与した多孔性中空糸膜を提案した³⁾。酸化ゲルマニウムを選択的に捕捉するキレート多孔性中空糸膜として，トリエタノールアミン型およびポリオール型キレート多孔性中空糸膜を作成し，吸着性能を比較した。キレート多孔性中空糸膜の作成はつぎの工程からなる。(1)基材膜への放射線照射によるラジカルの生成，(2)エポキシ基をもつ高分子鎖の接ぎ木（グラフト）重合，および(3)エポキシ基の開環反応を利用したキレート形成基の導入である。

前報³⁾では，グラフト重合での反応率を120%に設定し，エポキシ基からキレート形成基へのモル転化率を約40%に固定して，酸化ゲルマニウムの吸着特性を検討した。本報では，キレート多孔性中空糸膜の高容量化を狙って，グラフト率を300%まで上げて，キレート多孔性中空糸膜を作成し，キレート形成基密度，透過流束およびそのゲルマニウムの吸着特性を調べた。

2. 実験

2.1 キレート多孔性中空糸膜の作成

放射線グラフト重合およびそれに続くキレート形成基導入反応によって3種類のキレート多孔性中空糸膜を作成した（Fig. 1）。基材膜として，ポリエチレン製多孔性中空糸膜（旭化成株式会社製）を用いた。この膜の内径，外径，空孔率，および平均孔径は，それぞれ2.0 mm，3.2

* Corresponding Author

E-mail : marukyo@xtal.tf.chiba-u.ac.jp

Fig. 1 Preparation scheme of chelating porous hollow-fiber membranes by radiation-induced graft polymerization and subsequent chemical modifications.

mm, 70%, および $0.2 \mu\text{m}$ である。基材膜に、常温、窒素雰囲気下で電子線を照射した。線量を 200 kGy とした。照射基材膜をグリシジルメタクリレート（以後、GMA と略記）の 10(v/v)% メタノール溶液に浸すことによって GMA を重合した。反応温度は 40°C とした。このときの重量増加率をグラフト率と定義した。

グラフト率(%)

$$= 100(\text{グラフト高分子鎖の重量}) / (\text{基材膜の重量})$$

$$= 100(W_1 - W_0) / W_0 \quad (1)$$

ここで、 W_0 , W_1 は、それぞれ基材膜および GMA グラフト膜の重量である。

つぎに、グラフトされた高分子鎖中のエポキシ基をキレート形成基に変換するために、つぎの 3 種類の試薬溶液に浸した。反応条件は前報³⁾に従った。

- (1) イミノジエタノール (IDE)
- (2) ジイソプロパノールアミン (DPA)
- (3) N-メチルグルカミン (NMG)

反応終了後、膜を純水で洗浄後、真空乾燥させた。

膜の重量増加から、エポキシ基からキレート形成基へのモル転化率を次式に従って算出した。

モル転化率(%)

$$= 100(\text{導入されたキレート形成基のモル数}) / (\text{導入反応前のエポキシ基のモル数})$$

$$= 100[(W_2 - W_1) / M_r] / [(W_1 - W_0) / 142] \quad (2)$$

ここで、 W_2 はキレート多孔性中空糸膜の重量である。 M_r および 142 は、それぞれ、キレート形成基導入用試薬および GMA の分子量である。また、キレート形成基密度を次式から算出した。

$$\text{キレート形成基密度 (mol/kg)} = (W_2 - W_1) / M_r / W_2 \quad (3)$$

得られた膜をそれぞれ IDE 膜, DPA 膜, および NMG 膜

と呼ぶ。

2.2 キレート多孔性中空糸膜の物性

得られた 3 種類のキレート多孔性中空糸膜の内径、外径を測った。また、膜を乾燥後、走査電子顕微鏡を使って膜断面を観察した。

多孔性中空糸膜の内面から外面へ、透過圧力を一定 (0.1 MPa) のもとで、純水を透過させ、その流量を測定した。透過流束を次式に従い算出した。

$$\text{透過流束} = (\text{透過流量}) / (\text{膜の内面積}) \quad (4)$$

水温を測定し、透過流束を 30°C での値に換算した。

2.3 キレート多孔性中空糸膜へのゲルマニウム水溶液の透過

ゲルマニウム水溶液を、原子吸光分析用ゲルマニウム溶液（和光純薬工業株式会社）を 2 M 水酸化カリウムで希釈して調製した。このとき濃度を 0.020 g-Ge/L (pH 11.5) とした。キレート多孔性中空糸膜を I 字状に張り、一端を閉じ、もう一端からゲルマニウム溶液を供給し、中空糸膜の内面から外面に透過させた。透過圧力を $0.05 \sim 0.15 \text{ MPa}$ の範囲で変えた。中空糸膜の外面から流出した液を連続的に採取した。流出液中のゲルマニウム濃度が供給液中のそれに一致したところで吸着操作を終了した。その後、純水による洗浄操作および 1 mol/L 塩酸による溶出操作を、吸着操作と同様に透過法によりおこなった。各操作での流出液中のゲルマニウムを吸光光度法により定量した。

3. 結果と考察

3.1 キレート多孔性中空糸膜の作成

ポリエチレン製多孔性膜への GMA のグラフト重合反応時間を変えて、グラフト率が 300% 程度までになるように GMA グラフト膜を作成した。3 種類のキレート形成基、すなわち IDE 基, DPA 基, および NMG 基の導入反応でのモル転化率の経時変化を Fig. 2 に示す。どの場合でも、24 時間の反応で転化率が一定になった。

グラフト率と最終モル転化率との関係を Fig. 3(a) に示す。グラフト率によらず最終モル転化率は一定であることがわかった。最終モル転化率は高い方から、IDE 基 = DPA 基 > NMG 基の順になった。また、(3)式から算出されたキレート形成基密度を Fig. 3(b) に示す。スチレン-ジビニルベンゼン共重合体ベースのイミノジ酢酸型キレートビーズのキレート形成基密度は約 2 mol/kg である⁴⁾。ポリエチレンベースのキレート多孔性中空糸膜でも、IDE および DPA 膜ならグラフト率を 100%, NMG 膜ならグラフト率を 300% にすれば 2 mol/kg のキレート形成基密度を達成できた。以下の実験では、各グラフト率での最終

モル転化率をもつキレート多孔性中空糸膜を使った。

3.2 キレート多孔性中空糸膜の寸法、孔構造および透過流束

Fig. 2 Time courses of molar conversions of epoxy group to chelate-forming groups.

Fig. 3 Final molar conversion and chelating group density vs degree of GMA grafting.

グラフト率と各膜の内径、外径との関係を Fig. 4 に示す。3 種類のキレート多孔性中空糸膜とも、グラフト率の増加とともに、内径、外径は単調に増加し、膜厚は増した。例えば、基材の膜厚 1.2 mm に対して、200% のグラフト率からなる IDE 膜の膜厚は 1.9 mm になり、1.6 倍となった。グラフト率 95% 付近の各膜の電子顕微鏡写真を Fig. 5 に示す。基材に比較して、孔構造に大きな変化は観察されなかった。

各膜の純水透過流束を Fig. 6 に示す。キレート多孔性中空糸膜の純水透過流束は高い方から、DPA 膜 > IDE 膜 > NMG 膜の順になった。

3.3 キレート多孔性中空糸膜のゲルマニウム吸着特性

3 種類のキレート多孔性中空糸膜に、ゲルマニウム溶液を透過させ、その後、洗浄、溶出をおこなった。各操作での膜外面からの流出液中のゲルマニウム濃度変化を Fig.

Fig. 4 Dimensions of chelating porous hollow-fiber membranes.

Fig. 5 SEM images of chelating porous hollow-fiber membranes.

Fig. 6 Pure water flux vs the degrees of GMA grafting of chelating porous hollow-fiber membranes.

Fig. 7 Breakthrough and elution curves of germanium during the permeation of germanium aqueous solution and 1 M hydrochloric acid through chelating porous hollow-fiber membranes.

Fig. 8 Breakthrough curves for chelating porous hollow-fiber membranes under various transmembrane pressures.

7に示す。どの膜でも1 mol/L塩酸を使った溶出での溶出率はほぼ100%であった。

3種類のキレート多孔性中空糸膜に透過圧力、すなわち流量を変えてゲルマニウム溶液を透過させて得られる破過曲線をFig. 8に示す。横軸に、流出液量を膜体積(中空部分を含まない)で割って算出される無次元流出液量(DEV)、縦軸に、流出液濃度を供給液濃度で割って算出される無次元濃度をとった。透過圧力を0.05~0.15 MPa

の範囲で変えても、すなわちキレート多孔性中空糸膜内の液の滞留時間を変化させても破過曲線は一致した。このことは、総括吸着速度がキレート多孔性中空糸膜の孔からキレート形成基へのゲルマニウムの拡散物質移動抵抗に支配されていないことを意味している。キレート多孔性中空糸膜によるゲルマニウムの高速回収が可能であることを示すことができた。これに対して、キレートビーズ充填カラムに液を流通させて回収する方法では、ビーズ内部への対象物質の拡散物質移動抵抗が総括吸着速度を支配することが多い。

4. 結言

ゲルマニウムを高速回収できるように、透過流束の特性を改良したキレート多孔性中空糸膜を作成した。精密濾過膜として市販されているポリエチレン製多孔性膜を基材膜にして、エポキシ基をもつグラフト高分子鎖を付与した。その後、3つの試薬、すなわちイミノジエタノール(IDE)、ジイソプロパノールアミン(DPA)およびN-メチルグルカミン(NMG)を使ってエポキシ基を開環させてキレート多孔性中空糸膜を得た。グラフト率を300%まで、さらにモル転化率を変えて、さまざまなキレート形成基密度や透過流束をもつキレート多孔性中空糸膜を作成した。市販のキレートビーズと同程度のキレート形成基密度をもち、しかも基材膜の50%程度の透過流束をもつDPA型キレート多孔性中空糸膜を得た。孔からキレート形成基へのゲルマニウムの拡散物質移動抵抗を無視できることを、ゲルマニウム水溶液の流量を変えた吸着実験により証明した。

謝辞

基材膜を提供いただきました旭化成株式会社機能膜技術開発部の久保田昇氏、渡辺幸平氏に感謝します。

引用文献

- 1) J. Scoyer, H. Guislain, H. U. Wolf, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH, Weinheim, p. 351 (1989).
- 2) J. H. Adam, in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, p. 791 (1980).
- 3) I. Ozawa, K. Saito, K. Sugita, K. Sato, M. Akiba, T. Sugo, *J. Chromatogr. A*, 888, 43 (2000).
- 4) Mitsubishi Chemical Co., DIAION Catalogue (1999).

Preparation of Chelating Porous Membranes for the Recovery of Germanium and their Adsorption Characteristics

Hunsuk KIM¹, Min KIM¹, Ichiro OZAWA², Kyoichi SAITO^{2*},
Kazuyuki SUGITA², Masao TAMADA³, Takanobu SUGO³,
Katsuyuki SATO⁴, Mitsuo AKIBA⁴ and Keiji ICHIMURA⁴

¹Department of Safety Engineering, Dongguk University, Kyung-Ju, South Korea

²Department of Materials Technology, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage, Chiba 263-8522, Japan

³Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment,

Japan Atomic Energy Research Institute, 1233 Watanuki, Takasaki 370-1292, Japan

⁴Asai Germanium Research Institute Co., Ltd., Kawasaki, Kanagawa 215-0004, Japan

(Manuscript submitted May 11, 2001; in final form received September 13, 2001)

Abstract

Glycidyl methacrylate was grafted onto a porous hollow-fiber membrane made of polyethylene by radiation-induced graft polymerization. Subsequently, a series of epoxy groups were modified with chelate-forming ligands by a reaction with 2,2'-iminodiethanol (IDE), di-2-propanolamine (DPA), and N-methylglucamine (NMG). Porous membranes with various chelating group densities and permeation fluxes were obtained by changing degrees of GMA grafting and molar conversions. For example, the porous membrane containing DPA group with the density of 2 mol/kg exhibited the pure water flux 50% of the trunk membrane. The overall adsorption rate of germanium onto the chelating porous membrane was increased with an increase of permeation rate of the germanium solution because of remarkably low diffusional mass-transfer resistance.