

物理的形状の異なるグラフト化ポリエチレンによる Cr(VI)イオンの除去

日大生産工(院) ○倉持力樹

日大生産工 木村悠二 朝本紘充 山田和典 南澤宏明

【緒論】

重金属イオンによる水質汚染は生態系に悪影響を及ぼすため、深刻な環境問題の一つとして懸念されている。そのため、環境水中からの重金属イオンの除去が必要となっている[1]。重金属イオンの中でも六価クロム(Cr(VI))は、電気めっき、塗料、染料、皮革なめし剤、触媒など様々な用途で利用されているが、高い酸化力のため発がん性など人体への毒性が指摘されている。このため、WHOによって水道水質基準におけるCr(VI)濃度は0.05mg/L以下と規制されている[2]。Cr(VI)の除去法として、凝集沈殿、吸着、限界ろ過、電気浸透、溶媒抽出法などがあり[1-3]、これらの処理法の中でも吸着は低コストで高い除去率が期待できる。ポリマー系のCr(VI)イオン吸着材として、アミノ基含有高分子を用いた研究例が多く、高分子の高い運動性や吸水性が期待できるグラフト鎖を利用した研究例として弱塩基性モノマーであるメタクリル酸-2-(ジメチルアミノ)エチル(DMAEMA)を光グラフト重合した低密度ポリエチレン(LDPE)フィルムを利用したCr(VI)イオンの除去法が報告されている[3]。他のCr(VI)イオン吸着材よりも比較的高い吸着性を示したが、高グラフト量でのグラフト層の厚みが要因でグラフト層内部の拡散性の低下による吸着効率の低下が見られた。そこで、本研究ではPEの物理的形状を比表面積の大きいメッシュに変え、吸着効率の向上を検討する。PEメッシュにDMAEMAを光グラフト重合し、得られたグラフト化PEメッシュのCr(VI)イオンの吸着性を諸条件を変えて評価するとともに、グラフト化PEフィルムや板の吸着性と比較することで、Cr(VI)イオン吸着へのPEの物理的形状の違いによる影響を検討する。

【実験方法および測定方法】

〈光グラフト重合〉

増感剤であるベンゾフェノン(BP)を溶解し

た0.5w/v%のアセトン溶液にPEメッシュ(長さ：7.0cm，幅：3.0cm)を浸漬した後、アセトンを蒸発させることでPEメッシュ表面にBPを塗布した。その後、濃HClでpHを8.0に調整した1.0MのDMAEMA水溶液に浸漬させて60°Cで紫外線を照射することでPEメッシュにDMAEMAを光グラフト重合した。

〈Cr(VI)イオンの吸着〉

得られたグラフト化PEメッシュを吸着時の $K_2Cr_2O_7$ 水溶液と等しいpHに調整したHClまたはNaOH溶液に浸漬した後、同じpHの $K_2Cr_2O_7$ 水溶液(0.20mM)に浸漬し、所定時間ごとに波長338.2nmにおける吸光度を測定することで、Cr(VI)イオンの吸着におけるグラフト量、初期pHおよび温度依存性を検討した。さらに、吸着量、吸着速度、吸着比などをグラフト化PEフィルムや板と比較検討した。

【結果および考察】

DMAEMAのグラフト量は紫外線照射時間とともに増加したので、照射時間を変えることでグラフト量を調節した。得られたグラフト化PEメッシュの吸水性はグラフト量の増加とともに上昇し、グラフト量約1mmol/g以上で上昇が顕著となった。また、グラフト重合によってPEメッシュが拡大したことから、グラフト量約1mmol/g以上でグラフト重合がPEメッシュ内部へ進行し、形成したグラフト層がより高い吸水性を示したと考えられる。

初期pH3.0、30°Cの $K_2Cr_2O_7$ 溶液にグラフト化PEメッシュを浸漬すると、Cr(VI)イオンの吸着量は浸漬時間の経過とともに増加した。グラフト化PEメッシュへのCr(VI)イオン吸着における初期pH依存性を検討した結果、吸着量と吸着速度はいずれも初期pH3.0で最大値を示した。Cr(VI)イオンはpH3.0で主に $HCrO_4^-$ イオンとして存在し[4]、プロトン化したジメチルアミノ基に $HCrO_4^-$ イオンが吸着したと考えられる。さらに温度依存性を検討した結果、温度の上昇と

Removal of Cr(VI) Ions by Grafted Polyethylene Samples in Different Physical Forms

Riki KURAMOCHI, Yuji KIMURA, Hiromichi ASAMOTO, Kazunori YAMADA,
Hiroaki MINAMISAWA

ともに吸着速度は上昇したが、吸着量はほぼ一定であった。pH3.0、30℃でグラフト量依存性を検討すると、グラフト量2.6mmol/gで最大吸着容量約1.7mmol/g-PDMAEMAが得られた。DMAEMAセグメント当たりのCr(VI)イオンの吸着量である吸着比(吸着効率)を算出すると、グラフト量2.6mmol/gで最大値0.26を示した。さらに、擬一次と擬二次動力学式を用いて動力学的な解析を行った結果、吸着過程は擬一次よりも擬二次動力学式に対してより高い相関で従った。擬二次動力学式は、多くのカチオン性高分子吸着材によるCr(VI)イオン吸着において成立し、吸着機構はイオン結合であると考えられる[2,3]。

次にPEの物理的形状の違いによるCr(VI)イオンの吸着性を比較する。物理的形状の異なるグラフト化PEのグラフト量に対する吸着比と吸着速度の変化を図1と図2に示す。吸着比はグラフト量の増加とともに上昇後、グラフト化PEフィルムと同様にグラフト化PEメッシュでも低下した。比表面積を大きくすることでグラフト層内部の拡散性の低下を抑え、吸着効率の向上を期待したが、得られた最大吸着比はグラフト化PEフィルム(0.35)<グラフト化PEメッシュ(0.26)<グラフト化PE板(0.20)の順に高かった。また、得られた最大吸着容量も同様の順に高い結果となった。しかし、吸着速度はグラフト化PEフィルムと板に比べ速くなったことから、より速くCr(VI)イオンを吸着できると考えられる。PEの物理的形状を比表面積の大きいメッシュに変えたことでCr(VI)イオン吸着における吸着速度が向上したことがわかった。

【結論】PEメッシュにDMAEMAを光グラフト重合することでPE表面が親水性に改質され、吸水性を示した。グラフト化PEメッシュへのCr(VI)イオン吸着における至適pHは3.0となり、吸着量と吸着効率はいずれもグラフト量2.6mmol/gで最大値が得られた。また、動力学的な解析により、吸着挙動は擬二次動力学式に対して高い相関性を示した。PEの物理的形状の違いによるCr(VI)イオンの吸着性を比較すると、比表面積を大きくしたことによる吸着効率の向上は見られなかったが、吸着速度は向上し、より速くCr(VI)イオンを吸着できることがわかった。今後はCr(VI)イオンの脱着を行い、脱着量を算出することで最も効率よく脱着できる溶離液を検討するとともに吸脱着を繰り返すことで反復利用性を検討する。さらに、アミノ基含有化合物の導入による吸着効率の向上を検討する。

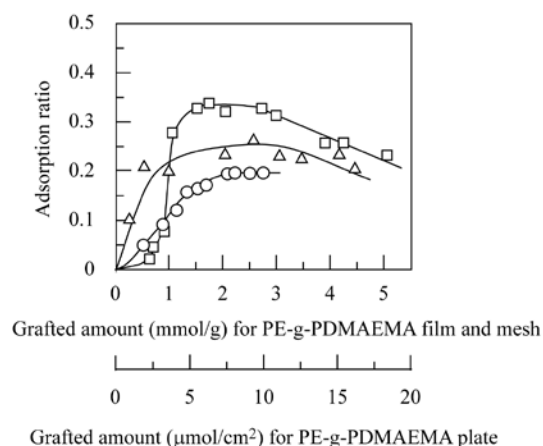


Fig. 1 Variation in the adsorption ratio with the grafted amount for Cr(VI) ion adsorption on PE-g-PDMAEMA films(□), meshes(△) and plates(○) at pH 3.0 and 30°C in a 0.20 mM $K_2Cr_2O_7$ solution.

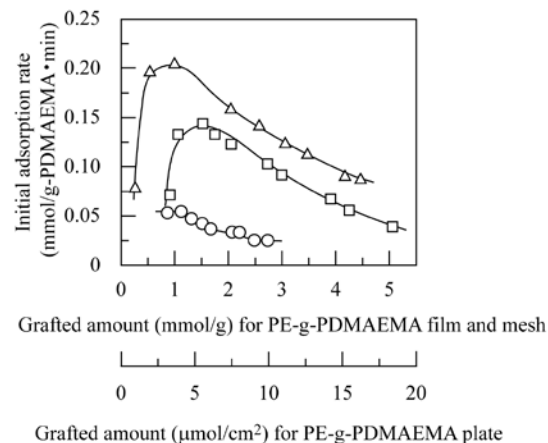


Fig.2 Variation in the initial adsorption rate with the grafted amount in a 0.20 mM $K_2Cr_2O_7$ solution at pH 3.0 and 30°C for PE-g-PDMAEMA films(□), meshes(△) and plates(○).

返すことで反復利用性を検討する。さらに、アミノ基含有化合物の導入による吸着効率の向上を検討する。

【参考文献】

- [1] A. Z. M. Badruddoza, Z. B. Z. Shawon, W. J. D. Tay, K. Hidajat, M. S. Uddin, *Carbohydr. Polym.*, **91**, 322-332 (2013).
- [2] T. S. Anirudhan, J. Nima, P.L. Divya, *Appl. Surf. Sci.*, **279**, 441-449 (2013).
- [3] H. Asamoto, Y. Kimura, Y. Ishiguro, H. Minamisawa, K. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, DOI: 10.1002/App. 43360 (2016).
- [4] M. M. Sena, I. S. Scarminio, K. E. Collins, C. H. Collins, *Talanta*, **53**, 453-461 (2000).