

グラフト化ポリエチレンによるクロム(VI)イオンの 吸着除去における至適条件の決定

日大生産工 ○木村悠二, 朝本紘充, 山田和典, 南澤宏明

1. 緒論

工場排水に含まれる重金属イオンによる水質汚染は人体や自然環境に悪影響を及ぼす。そのため、環境から重金属イオンを除去する技術が求められている¹⁻³⁾。重金属イオンの中でも六価クロム(Cr(VI))は金属の防錆処理剤として広く利用されている。特に亜鉛めっき表面上へのCr(VI)によるクロメート処理は、その優れた耐食性能のため、亜鉛の腐食を防止する処理として必要不可欠である。しかし、近年クロメート処理部品の皮膜中に含有するCr(VI)が皮膚に長時間接触すると、アレルギーや潰瘍の原因となるだけでなく、発がん性の疑いがあることが指摘されている。また、クロメート皮膜が、酸性雨により溶解して皮膜中のCr(VI)が土壌に浸透し、表層水が汚染されることによる人体への影響も懸念されている⁴⁾。そこで、本研究では基質として化学的に安定なPEに金属イオン吸着能を付与し、反復利用性への応用を目指す。また、PEは疎水性で金属イオン吸着能がないため、化学的な改質が必要である。そこで、カチオン性弱電解質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、吸着実験において諸条件を変化させてCr(VI)イオンの吸着特性を評価した。また、物理的形状の異なる基質を用いて吸着効率の比較検討する。

2. 実験方法および測定方法

2.1 光グラフト重合

光増感剤であるベンゾフェノン塗布した低密度PE(厚さ30μm, 密度0.924g/cm³, タマポリ(株))フィルムを1.0MのDMAEMA水溶液中に浸漬させて60℃で光グラフト重合を行うことでDMAEMAグラフト化(PE-g-PDMAEMA)フィルムを調製した。重量増加からグラフト量を算出し、30℃で24時間純水に浸漬させて重量増加から含水量を算出した。PEフィルムは純水中に浸漬したフィルムと乾燥時のフィルムの幅と長さを測定し、フィルムの面積比として算出した。同様に基質を多孔質PE(pPE)(厚さ

0.1mm, 平均孔質30μm, 空隙率30%, 平均分子量 6.0×10^5 , 日東電工(株))フィルム, PE(厚さ1.0mm, 日東電工(製))板に変更し、吸着効率を比較検討する。

2.2 Cr(VI)イオンの吸着

純水で溶解したニクロム酸カリウム($K_2Cr_2O_7$)を塩酸または水酸化ナトリウム水溶液で調製したpH2.0~6.0の0.20mMの $K_2Cr_2O_7$ 水溶液にPE-g-PDMAEMAフィルムを浸漬させた。所定時間ごとに溶液のUV-visibleスペクトル(190~600nm)を測定し、波長338.2nmでの吸光度の減少をCr(VI)イオン吸着の尺度とした。また、温度とグラフト依存性を検討し、至適条件を検討した。さらに、吸着時の吸着速度、速度定数、結合比などの比較検討する。

3. 結果および考察

3.1 PE-g-PDMAEMAフィルムの膜物性

PE-g-PDMAEMAフィルムの照射時間に対するグラフト量の変化を図1に示す。グラフト量は照射時間90minまで上昇し、その後はほぼ一定の値となった。

次に、グラフト量に対する含水量の変化を図2に示す。含水量はグラフト量3.0mmol/gまでほとんど含水性を示さなかったが、その後急激に上昇した。これはグラフト量3.0mmol/g以下では表面のみ含水し、3.0mmol/g以上ではPEフィルムの内部まで含水したことを示している。

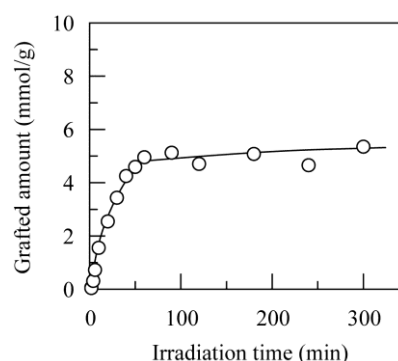


Figure 1 Change in the grafted amount with the irradiation time for the PE-g-PDMAEMA films at 60°C.

Determination of the optimum conditions for removal of chromium(VI) ions
through adsorption on grafted polyethylene samples

Yuji KIMURA, Hiromichi ASAMOTO, Kazunori YAMADA, Hiroaki MINAMISAWA

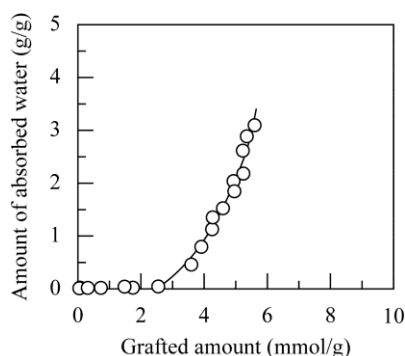


Figure 2 Change in the amount of absorbed water with the grafted amount for the PE-g-PDMAEMA films at 30°C.

3.2 Cr(VI)イオンの吸着

PE-g-PDMAEMAフィルムを $K_2Cr_2O_7$ 水溶液に浸漬させると波長338.2nmの吸光度の減少が所定時間ごとに確認できたことから、Cr(VI)イオンに対する吸着性をもつことが確認できた。次に、吸着時の pH, 温度, グラフト量依存性の至適条件を検討した。Cr(VI)イオンは水溶液中で $HCrO_4^-$ の化学種であることが推測され、プロトン化したジメチルアミノ基との反応性が高くなる⁴⁾。30°Cでグラフト量1.8mmol/gのPE-g-PDMAEMAフィルムのpH依存性を検討した。pHに対する吸着量, 吸着速度, 反応速度定数の変化を図3に示す。吸着量はpH3.0で最大値を示し, 吸着速度, 反応速度定数はpHが上昇するにつれて減少した。このことからCr(VI)イオンの吸着量が多く, 吸着速度が速いpH3.0を至適pHに決定した。

次にpH3.0での反応温度に対する吸着量, 吸着速度, 反応速度定数の変化を図4に示す。吸着量は50°CまでCr(VI)イオンの吸着量はほぼ一定の値を示したが, 60°C以上では吸着量は低下した。吸着速度, 反応速度定数は温度の上昇とともに上昇した。吸着速度, 反応速度定数は温度の上昇に伴い上昇しているが, 吸着量とエ

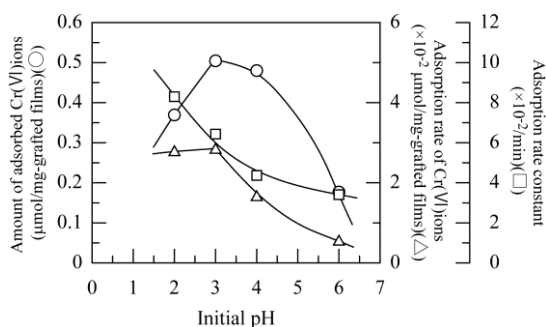


Figure 3 The effect of pH value on PE-g-PDMAEMA films of Cr(VI) ions at 30°C.
[$K_2Cr_2O_7$]=0.20 mM, Sample size : 2.0 cm²

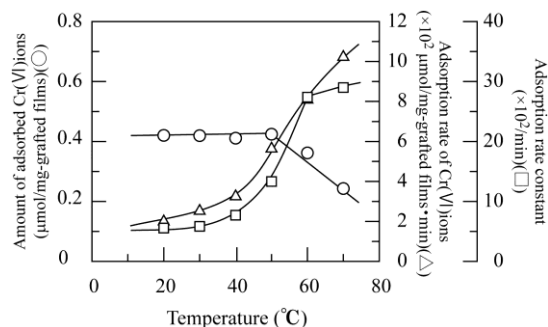


Figure 4 The effect of the temperature on PE-g-PDMAEMA films of Cr(VI) ions at pH 3.0.
[$K_2Cr_2O_7$]=0.20 mM, Sample size : 2.0 cm²

ネルギー的な観点から至適温度を30°Cとした。

さらに, pH3.0, 30°Cで同様にグラフト量依存性を検討したところ, 吸着量はグラフト量の増加とともに増加したが, 吸着速度, 反応速度定数はグラフト量に関わらずほぼ一定の値となった。結合比を算出したところグラフト量1.8mmol/gで最大となったことから, グラフト量が多いほど吸着量は増加したが, グラフト量当たりの吸着量では1.8mmol/gで最大となったことから至適と考えられる。

4. 結論

PEフィルムはDMAEMAを光グラフト重合することで親水性に改質され, 含水量はグラフト量3.0mmol/g以上で急激に上昇した。PE-g-PDMAEMAフィルムによってCr(VI)イオンを吸着させる際の至適条件はpH3.0, 30°Cとなり, グラフト量は結合比が最も高い値を示した1.8mmol/gとした。また, 基質をpPEフィルム, PE板に変更しPEフィルムで決定した至適条件で吸着実験を行った結果, いずれもグラフト量の増加とともに上昇した。今後は基質の違いによる吸着特性の比較を行いながら, Cr(VI)イオンの脱着を検討する。

5. 参考文献

- 1) Y. Zhou, Q. Jin, T. Zhu, Y. Akama, J. Hazard. Mater., **187**, 303-310 (2011).
- 2) N. Rajesh, A. S. Krishna Kumar, S. Kalidhasan, V. Rajesh, J. Chem. Eng. Data, **56**, 2295-2304 (2011).
- 3) Z. Wu, S. Li, J. Wan, Y. Wang. J. Mol. Liquids, **170**, 25-29 (2012).
- 4) 浦辺徹郎, 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成, エヌ・ティー・エス, (2007) p.233-235.