

多孔質セルロースビーズの化学修飾とフミン酸除去への応用

日大生産工(院) ○内山 佳南

日大生産工

朝本 紘充, 南澤 宏明, 山田 和典

1. 緒論

フミン酸(HA)は微生物による最終分解生成物として地表水に存在し, 地表水中で着色や異臭を発生させる, 金属イオンと錯体を形成する, 残留塩素と反応して消毒副生成物(DBPs)を発生するなどの環境問題を引き起こす可能性がある. HAの除去法として吸着, 凝集沈殿, 促進酸化処理などが研究されているが[1], その中で吸着は低コストで水媒体中からの除去が容易に可能であるなどの利点から有効な除去法であると考えて着目した.

本研究では, 自然界で最も豊富に存在し, 水に不溶であるというセルロースの特徴を利用したHA除去を目的とした吸着材の開発を行う. 多孔質セルロースビーズをグリシジルトリメチルアンモニウムクロリド(GTMAC)で処理することで[2]得られた四級化セルロースビーズのHAの吸着挙動を初期pH, 温度, 添加量を変えて評価し, さらに異なる濃度のNaOH水溶液によるHAの脱着を評価することで反復利用性を検討した.

2. 実験方法および測定方法

2.1. 四級アンモニウム基の導入

多孔質セルロースビーズはレンゴー(株)から購入したビスコパールPD-3002(粒径: 300 μm , 空隙率: 87%)を使用した. 5 wt%のNaOH水溶液にセルロースビーズを加えて24時間攪拌した後, GTMACに加え, 65°Cで所定時間攪拌した. セルロースビーズへの四級アンモニウム基の導入はフーリエ変換赤外分光法とX線光電子分光分析法によって確認した.

2.2. 四級アンモニウム基の定量

四級化セルロースビーズを10 mMのHCl水溶液に浸漬し, 窒素雰囲気下で24時間攪拌した. 浸漬前後のHCl水溶液の濃度を10 mMのNaOH水溶液で滴定し, 濃度差から四級アンモニウム基量(mmol/g)を求めた.

2.3. HAの吸脱着

四級化セルロースビーズをHA水溶液に浸漬させ, 所定時間ごとに波長254 nmで吸光度を測定することでHAの吸着量を求めた. 特に記載

がない限り, 25°Cで濃度100 mg/dm^3 のHA水溶液に四級アンモニウム基量0.231 mmol/gの四級化セルロースビーズ10 mgを加えて行った. さらにHAを吸着した四級化セルロースビーズを異なる濃度のNaOH水溶液に浸漬させ, 脱着性を評価した.

3. 結果および考察

3.1. セルロースビーズの四級化

NaOHによる逆滴定によってセルロースビーズに導入した四級アンモニウム基を定量できることがわかった. セルロースの $-\text{CH}_2\text{OH}$ または $-\text{OH}$ 基へのGTMACの反応は短時間で進行するので, 主に四級アンモニウム基量はGTMAC濃度を変えて調製した. 四級アンモニウム基量はGTMAC濃度の増加とともに増加し, 0.70 Mでは0.524 mmol/gに達した. 四級化セルロースビーズのIRスペクトルを測定するとメチル基に帰属する 1476 cm^{-1} とC-Nに帰属する 1416 cm^{-1} のピークが現れた[3]. また, XPSによる分析では, 図1に示すように403 eVに $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ に帰属する $\text{N}1s$ ピークが現れた. これらの結果から, 図2に示すような反応機構でセルロースビーズに四級アンモニウム基が導入されたことを確認できた.

3.2. HAの吸着

四級アンモニウム基量の異なる四級化セルロースビーズでHA吸着のpH依存性を検討すると, 図3に示すように吸着量は導入した四級

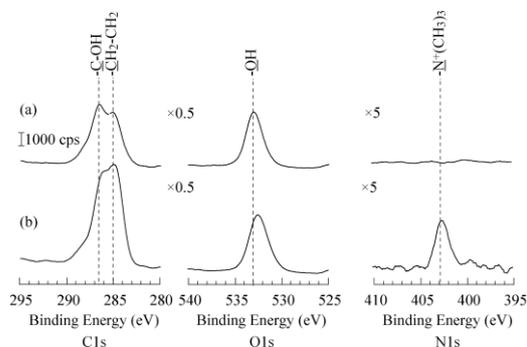


Fig. 1 The $\text{C}1s$, $\text{O}1s$, and $\text{N}1s$ core level spectra for (a) the untreated cellulose beads and (b) the quaternized cellulose beads.

Chemical modification of porous cellulose beads and their application to humic acid removal

Kana UCIYAMA, Hiromichi ASAMOTO, Hiroaki MINAMISAWA and Kazunori YAMADA

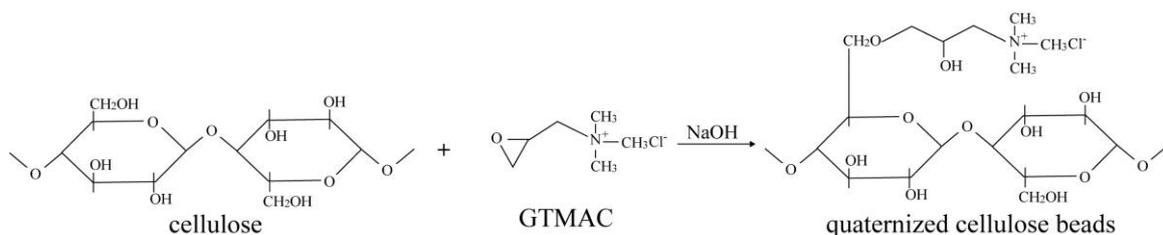


Fig. 2 The introduction of quaternary ammonium groups to the cellulose beads with GTMAC

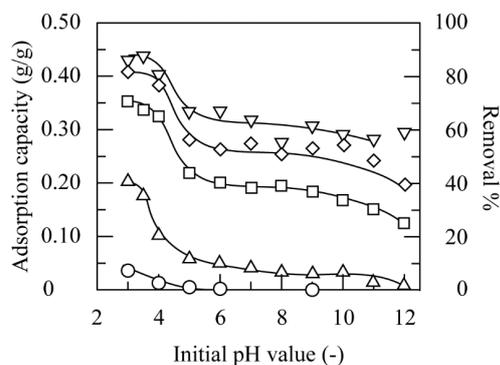


Fig. 3 Changes in the adsorption capacity and removal % value with the initial pH value for the untreated cellulose beads (○) and the quaternized cellulose beads with the content of quaternary ammonium groups of 0.053 (△), 0.231 (□), 0.380 (◇) and 0.524 (▽) mmol/g.

アンモニウム基量が高いほど、またHA水溶液のpHが低いほど高くなった。さらに、0.231 mmol/gの四級化セルロースビーズで温度依存性を検討すると、吸着量は温度に対してほぼ一定であった。吸着挙動を擬一次動力学式と擬二次動力学式を用いて解析すると、高い相関係数を示し、かつ擬一次動力学式よりも長い浸漬時間で擬二次動力学式が成立した。また、擬二次動力学式から求めた速度定数 k_2 を温度の逆数に対する関係から活性化エネルギーを計算すると、36.3 kJ/molとなり、この値からHAの吸着は化学吸着によって進行すると考えられる。

HA分子は複数のカルボキシ基を有し、低pHではその一部が解離しているため、イオン交換により四級化セルロースビーズへの吸着が起こると考えられ、吸着によって溶液中のHA濃度が低下すると、さらにHA分子中のカルボキシ基の解離がさらに進行して吸着量が上昇したと判断できる。一方、pHが高くなると、カルボキシ基の解離に伴いHAの分子間でのイオン反発により分子サイズが大きくなることで吸着量が緩やかに減少したと考えられる。また、pH 3.0で未処理のセルロースビーズに対してわずかにHAが吸着したことから(0.036 g/g)、吸着には水素結合も関与することが示唆された。0.231 mmol/gの四級化セルロースビーズで添加

量依存性を評価すると、吸着容量は添加量に対して減少したが、除去率は上昇して40 mg以上で95%以上に達した。さらに、HA濃度と吸着容量の関係でLangmuir吸着等温式が成立したことから、HA分子中の解離したカルボキシ基とセルロースビーズに導入した四級アンモニウム基が静電的相互作用によって化学量論的に吸着が進行したと判断できる。

3.3 HAの脱着

HAを吸着した四級化セルロースビーズをNaOH水溶液に浸漬させると80 mM以上の濃度でHAがほぼ完全に脱着し、NaOH水溶液の濃度が高いほど脱着時間が短くなった。

4. 結論

セルロースビーズに導入された四級アンモニウム基量はGTMAC濃度とともに上昇し、IRとXPSによる表面分析からセルロースビーズに四級アンモニウム基が導入されたことを確認した。四級化セルロースビーズへのHAの吸着挙動は擬二次動力学式と吸着等温式による解析から、HA分子中の解離したカルボキシ基とセルロースビーズに導入した四級アンモニウム基が静電的相互作用によって吸着が進行すると考えられる。また、0.380 mmol/gの四級化セルロースビーズではpH 3.0で吸着量0.408 g/gが得られ、他の論文で報告された吸着量と比較すると同等かそれ以上の値が得られたことからHA除去を目的とした有効な吸着材を開発できたといえる。また、HAを吸着した四級化セルロースビーズは異なる濃度のNaOH溶液で脱着できることがわかったので、さらに種々の溶離液での脱着を行い、反復利用を評価する。

参考文献

- 1) T. X. Tung, D. Xu, Y. Zhang, Q. Zhou, Z. Wu, *Pol. J. Environ. Stud.*, **28**, 529-542 (2019).
- 2) H. Sehaqui, U. P. Larraya, P. Tingaut, T. Zimmermam, *Soft Matter*, **11**, 5294-5300 (2015).
- 3) A. Wang, Z. Yuan, C. Wang, L. Luo, W. Zhang, S. Geng, J. Qu, B. Wei, Y. Wen, *Biomacromolecules*, **21**, 1471-1479 (2020).