

アミン系ポリマーで化学修飾した多孔質シリカビーズ吸着材によるCr(VI)の吸脱着挙動

日大生産工(院) ○森岡 孝太
日大生産工 南澤 宏明 朝本 紘充 齊藤 和憲 山田 和典

1. 緒論

金属のクロムは硬く、耐食性があることからメッキ加工やステンレス鋼などの金属加工に多く使用される。一方、クロムイオンにはCr(III)とCr(VI)の2つの酸化状態が存在する。Cr(III)は人体に必須の微量元素であるが、Cr(VI)は高い酸化力があり、人体や生態系に悪影響を与えるため効果的なCr(VI)の除去法の開発が求められている。本研究では吸着法に着目し、多孔質シリカビーズにアミン系ポリマーを導入した新規なCr(VI)吸着材を合成し、吸着挙動を動力学式、吸着等温式、熱力学式および細孔内拡散モデルで解析した。その他、吸着体の再生利用を目的とし、吸着したCr(VI)の脱着についても検討した。

2. 実験

2.1 アミン系ポリマーの導入

トルエンを溶媒として0.1~2.0 Mに調整した(3-グリシジルオキシプロピル)トリメトキシシラン(GOPTS)溶液に塩酸で前処理したシリカビーズを加え、エポキシ基を導入した。このエポキシ基を導入したシリカビーズを分子量の異なる分岐状と直鎖ポリエチレンイミン(BPEI, LPEI)またはポリアリルアミン(PAAm)水溶液に浸漬させることで、これらのアミン系ポリマーを導入させた[1]。X線電子分光法(XPS)によりシリカビーズへ導入した官能基を分析した。シリカビーズへのGOPTSとBPEIの導入は図1に示すような反応で行われる。

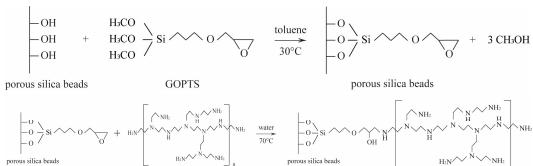


Fig. 1 Schematic illustration of preparation of silica beads functionalized with GOPTS and BPEI.

2.2 アミノ基量の決定

所定量のアミン系ポリマーを結合させたシリカビーズを20.0 mMのHClに24時間浸漬させた。その後、20.0 mMのNaOHを逆滴定することでアミノ基量を決定した。

2.3 Cr(VI)の吸着

5.0 mgのBPEI-シリカビーズとPAAm-シリカビーズを30°Cで0.20 mMのK₂Cr₂O₇水溶液に浸漬し、338.2 nmでの吸光度を経時的に測定することで吸着量を算出した。水相のpH、アミノ基量、分子量、Cr(VI)イオン濃度および温度などの条件を変えて評価した。

2.4 Cr(VI)の脱離

Cr(VI)を吸着したアミノ基量1.76 mmol/gの分子量1800のBPEI(1.8KBPEI)-シリカビーズを異なる濃度のHCl 50 mLを加え、脱着率に及ぼすHClの濃度の影響を調べた。さらに、アミノ基量とCr(VI)吸着量についても検討を行った。

2.5 吸着材の再生利用

アミノ基はプロトン化することで再生することが期待できるため、Cr(VI)を脱着したアミノ基量1.17 mmol/gの1.8KBPEI-シリカビーズをpH 2.7のHClに2時間浸漬した。実験はCr(VI)の吸着と脱着を繰り返し行い、再生回数ごとの脱着率を求めた。

3. 結果および考察

3.1 アミノ基量の決定

図2にXPS分析結果を示す。図よりシリカビーズにアミン系ポリマーが導入されたことが認められた。さらに、逆滴定の結果からアミノ基量がシリカビーズ量に対して比例的に増加したので、この値をシリカビーズ量で割ることでアミノ基量を求めた。

Adsorption and desorption behavior of Cr(VI) ions on porous silica beads modified with amine-based polymers.

Kota MORIOKA, Hiroaki MINAMISAWA, Hiromichi ASAMOTO, Kazunori Saito and Kazunori YAMADA

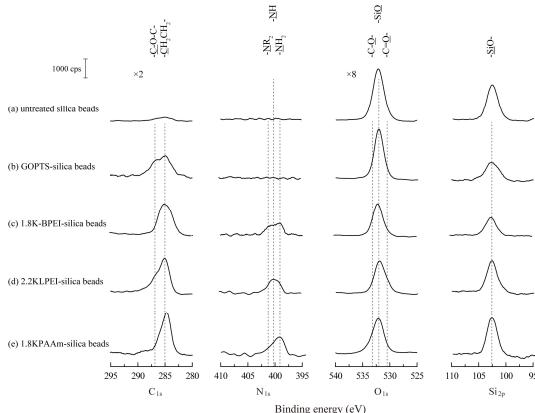


Fig. 2 The C_{1s}, O_{1s}, N_{1s}, and Si_{2p} core level spectra of (a) untreated silica beads, (b) GOPTS-silica beads, (c) 1.8KBPEI-silica beads, (d) 2.2KLPEI-silica beads, and (e) 1.6KPAAm-silica beads.

3.2 Cr(VI)吸着

BPEI-シリカビーズのCr(VI)吸着量はpH 3.0が最大であった。また、Cr(VI)吸着量は図3に示すようにアミノ基量の増加とともに増加した。さらに、結合したBPEIの分子量が小さいほど高い吸着量を示したことから吸着量はアミノ基量だけでなくBPEIの分子量に依存することがわかった。Cr(VI)吸着量は分子量2200のLPEI-シリカビーズが1.8KBPEI-シリカビーズに比べて低いことから吸着量はPEIの構造にも依存することが示唆された。これらのことからBPEI鎖のかさ高い状態によりCr(VI)吸着が起こりやすくなったと考えられる。次に分子量1600と5000のPAAmをシリカビーズに結合させると、BPEI-シリカビーズと同様にアミノ基量の増加とともにCr(VI)吸着量が増加したが、図4に示すように1.8KBPEI-シリカビーズより吸着量が低くなった。これはアミノ基の結合位置が吸着量に影響を与えると考えられる。

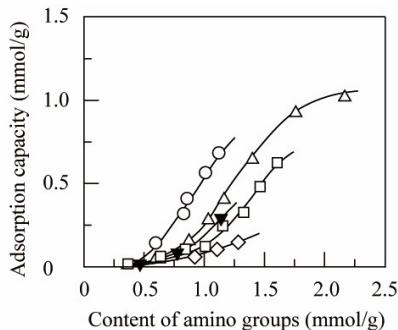


Fig. 3 Change in the adsorption capacity with the content of amino groups for the 0.6K (○), 1.8K (△), 10K (□), 60K (◇) BPEI-silica beads and 2.2KLPEI-silica beads (▼) in an aqueous 0.20 mM K₂Cr₂O₇ solution at pH 3.0 and 30°C.

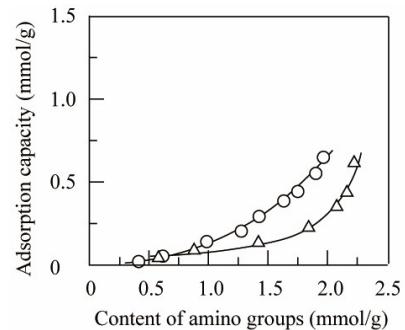


Fig. 4 Change in the adsorption capacity with the content of amino groups for the 1.6K (○) and 5.0K (△) PAAM-silica beads in an aqueous 0.20 mM K₂Cr₂O₇ solution at pH 3.0 and 30°C.

3.3 吸着挙動の解析

BPEI-シリカビーズの吸着量の経時変化を擬一次と擬二次動力学式を用いて解析した。表1に示すように擬二次動力学式で求めた反応速度は高い相関を示し、平衡吸着量の計算値と実験値がほぼ一致した。これは吸着挙動がCr(VI)濃度に依存することを示唆された。

Table. 1 Kinetic calculated by pseudo-first order and pseudo-second order models for adsorption of Cr(VI) ions on the 1.8KBPEI-silica beads with the content of amino groups of 1.17, 1.40, 1.76 and 2.17 mmol/g in an aqueous 0.20 mM K₂Cr₂O₇ solution at pH 3.0.

Pseudo-first order					
Contaminant ¹⁾ (mmol/g)	Q _{eq} ^{exp} (mmol/g)	Q _{eq} ^{cal} (mmol/g)	k ₁ (1/h)	r ²	Time range (h)
1.17	0.404	0.404	0.752	0.9895	1.0
1.40	0.720	0.697	0.496	0.9939	1.0
1.76	0.888	0.851	0.338	0.9939	2.5
2.17	1.058	1.050	0.290	0.9936	0.6

Pseudo-second order					
Contaminant ¹⁾ (mmol/g)	Q _{eq} ^{exp} (mmol/g)	Q _{eq} ^{cal} (mmol/g)	k ₂ (g/mmol·h)	r ²	Time range (h)
1.17	0.404	0.406	2.285	0.9998	28
1.40	0.720	0.749	0.495	0.9998	28
1.76	0.888	0.897	0.394	0.9981	26
2.17	1.058	1.117	0.368	0.9964	24

さらに、着吸着時の濃度依存性を評価したところ、吸着量と初速度はCr(VI)濃度に対して上昇し、吸着が化学的に進行することが示された。また、Freundlich吸着等温式よりもLangmuir吸着等温式に従ったことから、プロトン化したアミノ基にクロム酸水素イオン(HCrO₄⁻)が結合することで吸着が起こると考えられる[2]。

Table. 2 The Langmuir and Freundlich parameters for adsorption of Cr(VI) ions on the 1.8KBPEI-silica beads with the content of amino groups of 1.17, 1.40, 1.76 and 2.17 mmol/g in an aqueous 0.20 mM $K_2Cr_2O_7$ solution at pH 3.0.

Amino (mmol/g)	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	Q_{\max} (mmol/g)	K_L (dm ³ /mmol)	r^2	n	K_F (mmol/g)/(mmol/dm ³) ^{1/n}	r^2
1.17	0.528	51.1	0.9984	4.34	0.710	0.9634
1.40	0.811	81.8	0.9988	4.85	1.098	0.9696
1.76	0.932	110.0	0.9995	3.45	1.648	0.8571
2.17	1.129	156.7	1.0000	8.03	1.375	0.9744

吸着時の温度を高くさせると、吸着量だけでなく初速度や速度定数 k_2 が増加した。吸着量と平衡濃度から求めた分配係数 K_D も温度上昇に伴って増加した。さらに分配係数から熱力学的因素を算出すると、表3より $\Delta H > 0$ となり、Cr(VI)のシリカビーズへの吸着が吸熱反応であることがわかる。よって、温度上昇が吸着に有利であることが示された。また、Arrhenius式から活性化エネルギーを求めるといずれのアミノ基量でも4.2 kJ/molよりも大きい値となったことも吸着が化学反応によって進行することを支持した[3]。

Table. 3 The thermodynamic parameters for adsorption of Cr(VI) ions on the 1.8KBPEI-silica beads with the content of amino groups of 1.17, 1.40, 1.76 and 2.17 mmol/g in an aqueous 0.20 mM $K_2Cr_2O_7$ solution at pH 3.0.

Contaminant (mmol/g)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol·h)	ΔG (kJ/mol·K)			
			20°C	30°C	40°C	50°C
1.17	7.75	33.3	-2.03	-2.36	-2.69	-3.03
1.40	7.77	39.9	-3.94	-4.34	-4.74	-5.14
1.76	9.05	47.1	-4.76	-5.23	-5.70	-6.17
2.17	9.67	52.1	-5.61	-6.13	-6.65	-7.17

3.4 吸着部位の考察

Weber-Morrisの細孔内拡散モデル($Q_t = k_p \cdot \sqrt{t} + C$)[4]を用いて吸着部位の解析を行った。この式は図5に示すように、吸着プロセスを2または3段階の直線過程に表したときの直線の傾き($k_p^1 > k_p^2 > k_p^3$)を求め、吸着が外部表面と細孔内表面で進行しているかを考察するものである。吸着量は初期段階で \sqrt{t} に対して切片が0(ゼロ)の直線を示した。これは境膜がなく溶液中からの物質移動によってシリカビーズ表面に位置するBPEI鎖へCr(VI)が吸着することを意味する。また、図6に示すようにアミノ基量が1.10 mmol/gより多くなると $k_p^2 > 0$ となって細孔表面でも吸着が起きていると考えられ、多孔質構造が吸着量の増加に寄与していることがわかる。

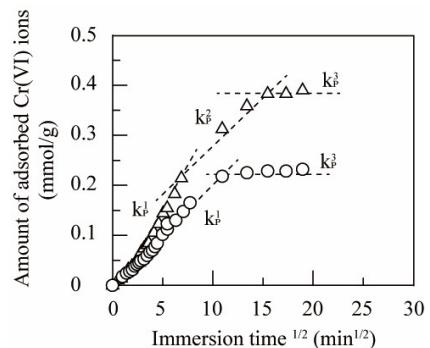


Fig. 5 A plot of the amount of adsorbed Cr(VI) ions against the square root of immersion time for the 1.8KBPEI-silica beads with content of amino groups of 0.98 (○) and 1.17 (△) mmol/g in an aqueous 0.20 mM $K_2Cr_2O_7$ solution at pH 3.0 and 30°C.

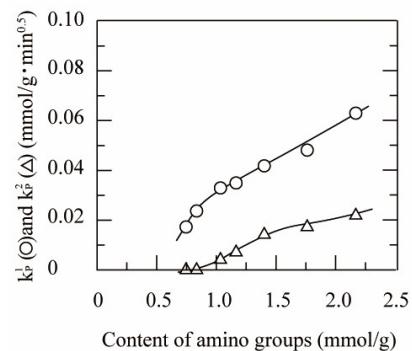


Fig. 6 Changes in the k_p^1 (○) and k_p^2 (△) values with the content of amino groups for Cr(VI) ion adsorption on the 1.8KBPEI-silica beads at pH 3.0 and 30°C in a 0.20 mM aqueous $K_2Cr_2O_7$ solution.

3.5 Cr(VI)脱着

Cr(VI)を吸着させたBPEI-シリカビーズをHClに浸漬すると、図7に示すようにCr(VI)吸着量に関わらず、HCl濃度とともに脱着率は上昇した。また、200 mM以上では脱着率の上昇が緩やかになったことから脱着時の至適濃度を200 mMに決定した。

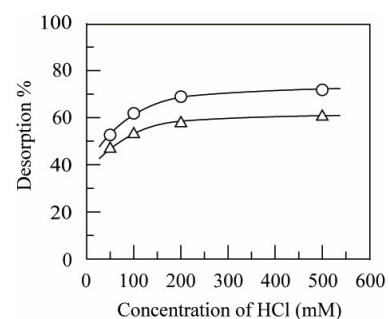


Fig. 7 Change in the desorption % with the concentration of HCl for 1.8KBPEI-silica beads with the content of amino groups of 1.76 mmol/g loading Cr(VI) ions of 2.0 (○) and 3.0 (△) μ mol.

至適濃度をもとにアミノ基量とCr(VI)吸着量を変えて脱着を行うと図8に示すようにCr(VI)吸着量とアミノ基量が小さいほど脱着率が向上した。特にアミノ基量1.17 mmol/gの1.8KBPEI-シリカビーズを使用し、吸着量が0.5 μmolのとき脱着率が100%となった。これはWeber-Morrisの細孔内拡散モデルより、吸着量を増やすと細孔内まで吸着し、脱着が進行しづらくなるが、吸着量を減らすことで吸着を外部表面に限定することができ、脱着が進行しやすくなつたと考えられる。

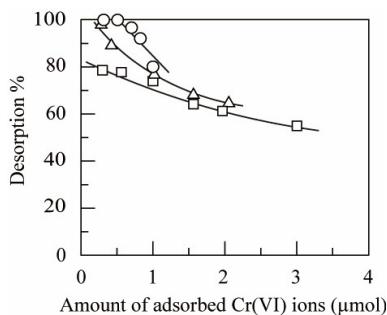


Fig. 8 Changes in the desorption % of Cr (VI) ions with the amount of adsorbed Cr(VI) ions for 1.8KBPEI-silica beads with the content of amino groups of 1.17 (○), 1.40 (△) and 1.76 (□) mmol/g.

3.6 吸着材の再生利用

吸着体の再生利用について検討した。実験はアミノ基量1.17 mmol/gの1.8KBPEI-シリカビーズで0.5 μmolのCr(VI)を吸着した吸着材から200mMのHClを用いて吸着したCr(VI)を脱離させた後、pH 2.7のHClに2時間浸漬させて再生させる操作を繰り返して行った。その結果、図9に示すように再生利用回数2回までは吸着量が変わらず脱着率も維持できたが3回以上でCr(VI)吸着量は低下した。

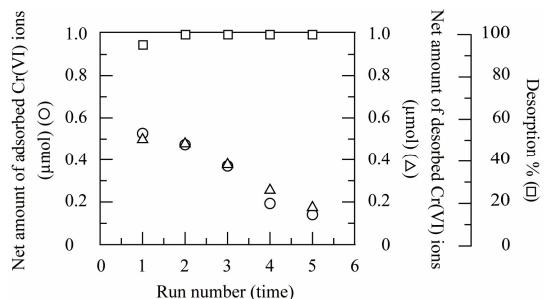


Fig. 9 Changes in the net amount of adsorbed Cr(VI) ions (○), net amount of desorbed Cr(VI) ions (△) and desorption % (□) with run number for 1.8KBPEI-silica beads with the content of amino groups of 1.17 mmol/g in solution of HCl at pH 2.7 for 2 hours.

これは繰り返しHClにさらされたことでBPEIやシリカビーズの表面が分解し、劣化がおきたと考えられる。本研究で調製した吸着材を繰り返し使用するためには、劣化を起こさない適切な再生条件の検討が必要である。

4. 結論

多孔質シリカビーズにアミン系ポリマーを結合したCr(VI)吸着材を作製した。XPSによる分析結果から、GOPTSで表面処理したシリカビーズにアミン系ポリマーの導入が確認できた。1.8KBPEI-シリカビーズのCr(VI)イオン吸着特性を諸条件から評価すると、Cr(VI)イオン吸着量はアミノ基量だけでなくBPEI鎖の分子量にもが依存することが明らかとなった。Cr(VI)イオン吸着は擬二次動力学式に従い、Langmuir吸着等温式が成立したことからプロトン化したアミノ基にHCrO₄⁻が結合することで進行すると考えられ、Arrhenius式から活性化エネルギーを算出すると、4.2kJ/molよりも高い値が得られた。これらの結果より、BPEI-シリカビーズへのCr(VI)吸着が化学吸着に基づいて進行すると判断できた。また、Cr(VI)は脱着可能であり、アミノ基量とCr(VI)吸着量を小さくすることで脱着率100%が得られた。また、pH 2.7のHClを用いることで吸着材の再生が確認できたが、2回までしか再生利用できなかった。以上の結果より、吸着材の再生に関しては更なる検討が必要であるが、本研究で得られた吸着材はCr(VI)除去に有効であることが示された。

参考文献

- 1) Taki, A.; Morioka, K.; Noguchi, K.; Asamoto, H.; Minamisawa, H.; Yamada, K. *Physchem.* **2024**, 4, 214-233.
- 2) Park, H.; Tavlarides, L.L. *Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 3401-3409.
- 3) Gorzin, M.M.; Abadi, B.R. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2018**, 36, 149-169.
- 4) Weber, W.J.; Morris, J.C. *J. Sanit. Eng. Div.* **1963**, 89, 31-59.