

ノ ー ト

電子線グラフト重合によるヒ素吸着材の開発と性能評価

樋野 耕一*・田島 政弘*

1. 目 的

ヒ素化合物は強い毒性が知られており、水道水質基準値、環境基準値では0.01mg/L以下、また工場からの排水基準値は0.1mg/L以下に規制されている。ヒ素含有廃水は、主に半導体材料工場などから排出されるが、それとは別に自然由来のヒ素が環境水中に溶出し、環境基準値を上回る例もある。特に地下水や温泉水などから、基準値以上の濃度のヒ素が検出されることがある^{1,2)}。

環境水中に流出するヒ素は、三価の亜ヒ酸 (H_3AsO_3) と五価のヒ酸 (H_3AsO_4) の形態をとることが知られている³⁾。これら水溶性ヒ素化合物の除去方法としては、共沈法が一般的に用いられる。共沈法とは、ヒ素含有水に鉄塩やアルミニウム塩を添加し、沈殿除去する方法であるが、排水処理後に出る汚泥の処理が問題になる。その他の方法としては、活性アルミナ、活性炭などを用いた方法や、イオン交換法などの樹脂による吸着除去方法がある⁴⁻⁶⁾。ヒ素吸着樹脂としては、N-メチル-D-グルカミン (NMDG) などのヒ素吸着性を有する官能基を持つ化合物を樹脂表面にグラフト重合させたものが多く、化学的なグラフト重合反応や電子線照射を利用した電子線グラフト重合法⁷⁾などにより合成される。電子線グラフト重合法は、繊維、成型品など様々な形状の物に簡単に適用でき、有用な技術である。

本研究では、強い毒性を持つ水溶性ヒ素化合物の除去を目的とし、ヒ素吸着剤の開発を電子線グラフト重合法を用いて行った。ヒ素吸着性を示す官能基としてNMDGを選択し、汎用樹脂であるポリプロピレン (PP) ビーズの表面に重合することによりヒ素吸着PPビーズを作製した。ただし、PPビーズ表面に直接NMDGを電子線グラフト重合するのは容易ではない。このため、まずPPビーズ表面にアクリル酸グリシジル (GMA) をグラフト重合し、重合したGMAとNMDGを反応させることにより作製した。図1に、本研究で用いた化合物GMAとNMDGの構造を示す。さらに、作製したヒ素吸着ビーズについて、ヒ素吸着特性の評価を行ったので報告する。

2. 方 法

2.1 ヒ素吸着マイクロビーズの作製

ヒ素吸着材の基材となる原料には、平均粒子径約49 μm のPPビーズを用いた。原料のPPビーズをPETフィルムの袋に入れ、窒素雰囲気下、電子線照射装置 (岩崎電気製, EC/250/200) により300kGyの電子線 (EB) を照射した。その後GMAをメタノール (MeOH) に50wt%溶解した溶液を原料PPビーズに対してGMA重量が2.5重量当量となるように添加し50℃で15時間反応させた。反応後、ろ過、洗浄、乾燥を行いGMAがグラフト重合したビーズ1を作製した。グラフト重合反応を図2に示す。

続いて、ビーズ1に、NMDG、エタノール (EtOH)、水を重量比1 : 2 : 2に調整した溶液を、NMDGが重合したGMAの1.05mol当量となるように添加し、80℃の還流条件下で2時間反応させた。反応後、同様にろ過、水洗、乾燥を行いNMDGとビーズ1の反応化合物であるビーズ2を作製した。この合成反応及び、ビーズ2の構造を図3に示す。

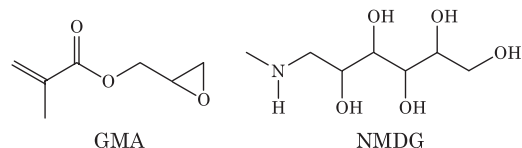


図1 反応化合物の分子構造

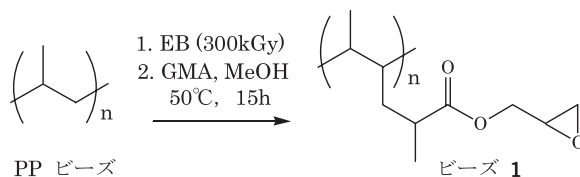


図2 PPビーズとGMAの電子線グラフト重合

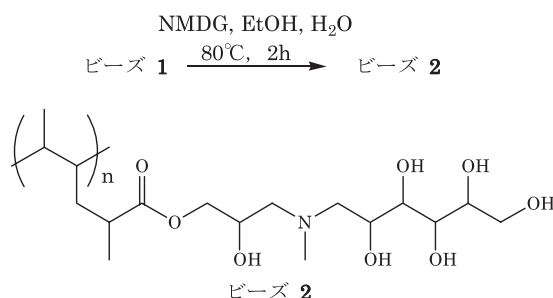


図3 ビーズ2の合成方法と構造

*環境技術グループ

2.2 ヒ素吸着等温線

三価のヒ素溶液As (Ⅲ) には亜ヒ酸水溶液（和光純薬株式会社製，ヒ素標準液1,000mg/L）を，五価のヒ素溶液As (Ⅴ) にはヒ酸水溶液（メルク株式会社製，ヒ素標準液1,000mg/L）を用い，それぞれ超純水で希釈してヒ素吸着試験に使用した．pHの調整には硝酸と水酸化ナトリウムを用いた．

吸着等温線は，pHと濃度を調整したヒ素溶液20mLにヒ素吸着ビーズ2を50mg入れ，振とう機に設置し40時間振とうした後，溶液を濾過し，濾液中のヒ素濃度の測定を行い，ヒ素溶液の平衡濃度とビーズに吸着されたヒ素吸着量をプロットした．ヒ素濃度の測定はフレイムレス原子吸光光度法（日立製作所株式会社製 原子吸光光度計Z-5010）により行った．

2.3 ヒ素吸着カラム通水試験

排水処理用吸着塔へヒ素吸着ビーズを充填し，排水処理を行うことを想定してカラム通水試験を行った．カラム法によるヒ素吸着試験として，カラムへの通水速度の検討，ヒ素溶液のpH別試験，吸着ビーズの吸着－再生によるヒ素吸脱着繰り返し試験を行った．

通水速度の検討は，ヒ素吸着ビーズ2を1.1g充填した体積2.5cm³のカラムに，2 mg/L，pH 5に調整したヒ素 (Ⅲ) 溶液をSV = 50, 100, 200/hの一定流速で通水し，カラム通過後の溶液を一定間隔でサンプリングし，ヒ素濃度を測定した．なお通水速度を示すSV値は，1時間当たり流量のカラム体積の倍数を示しており，流量 (L/h)/カラム体積 (L) で算出した．

溶液pHの検討は，ヒ素吸着ビーズ2を1.1g充填した体積2.5cm³のカラムに，2 mg/L，各pHに調整したヒ素 (Ⅲ) 溶液をSV = 100/hで通水し，カラム通過後の溶液を一定間隔でサンプリングし，ヒ素濃度を測定することで比較した．ヒ素 (Ⅴ) の場合は，ヒ素吸着ビーズ2を0.55g充填した体積1.25cm³のカラムを用い同様の条件で行った．

ヒ素吸脱着繰り返し試験は，ヒ素吸着ビーズ2を1.1g充填した体積2.5cm³のカラムを用い，吸着過程はpHを調整した2 mg/Lのヒ素 (Ⅲ) 溶液をSV = 100/hで約1.8L通水し，カラム通過後の溶液を一定間隔でサンプリングし，ヒ素濃度を測定した．再生の脱離過程は吸着過程後のカラムに0.1Mの水酸化ナトリウム水溶液を0.8L程度通水した後，さらに純水を通水させ中性になるまでカラムを洗浄した．そして，この吸着過程と脱離過程を繰り返し4回行い，4回目までの吸着特性を比較した．

3. 結果および考察

3.1 ヒ素吸着マイクロビーズの作製

PPとGMAのグラフト重合反応は数回に分け行い，合計30.2gの原料PPビーズから91.5gのビーズ1が得られた．グラフト率を反応前後の重量差から式1により求めると203

wt%となった．続く，ビーズ1とNMDGの反応では合計85.7gのビーズ1から144.8gのビーズ2が得られた．NMDG反応率を式2により求めると75mol%となった．

$$\text{グラフト率 (wt\%)} = 100 [(W_2 - W_1)/W_1] \quad (\text{式1})$$

W_1 = 反応前ビーズ重量

W_2 = 反応後ビーズ重量

$$\text{NMDG反応率 (mol\%)} = 100 (M_2/M_1) \quad (\text{式2})$$

M_1 = グラフト重合したGMAのモル数

M_2 = 付加したNMDGのモル数

3.2 ヒ素吸着等温線

ヒ素含有排水のpHの影響を検討するために，室温における吸着等温線をpH別に作成し，ヒ素吸着特性を比較した．pH別のヒ素 (Ⅲ) の吸着等温線を図4に示す．吸着量はpH 9の時に最大を示した．pH 5，pH 7ではpH 9の場合より若干劣るが比較的高い吸着特性を示した．一方で，pH 3の場合やpH 11の場合では大幅に吸着量が低下する結果となった．

溶液中のヒ素平衡濃度が事業場排水基準値である0.1mg/Lと等しい時にビーズ2が吸着したヒ素量は，pH 9では0.36mg/gでありpH 5，pH 7ではそれぞれ0.25mg/gと0.26mg/gであった．

図5にヒ素 (Ⅴ) で行った吸着等温線を示す．ヒ素 (Ⅲ) と異なりヒ素 (Ⅴ) 溶液ではpHが低いほど高い吸着特性を示し，pH 1.5の時に最も高くなった．しかし，中性付近のpH 5およびpH 7ではほとんど吸着は認められなかった．溶液のヒ素平衡濃度が0.1mg/Lの時にビーズ2が吸着したヒ素量は，pH 1.5とpH 3の条件でそれぞれ5.0mg/g，3.7mg/gとなった．最大の吸着量を示すpH域はヒ素 (Ⅴ) とヒ素 (Ⅲ) では異なるが，ヒ素 (Ⅴ) の場合はヒ素 (Ⅲ) より14倍程度高い吸着性を示す結果となった．

3.3 ヒ素吸着カラム通水試験

3.3.1 通水速度の検討

通水速度を変化させた場合のカラム通水試験の結果を図6に示す．破過濃度を事業場排水基準値である0.1mg/Lに設定し，カラム通過水のヒ素濃度が破過濃度に達するまでに処理できる水量を比較した．その結果SV = 50, 100/hではどちらもほぼ等しく，破過濃度に達するまでのヒ素溶液処理量はカラム体積の倍数 (CV) で約400となったが，SV = 200/hにすると破過濃度に達するまでの処理水量はCV値で約365となり減少した．この結果から，今回行うカラム通水試験の条件をSV = 100/hに決定した．

3.3.2 pHの検討

ヒ素 (Ⅲ)，2 mg/L溶液を各pHに調整し，SV = 100/hの条件でカラム通水試験を行った結果を図7に示す．破過濃度を同様に0.1mg/Lとし，破過濃度に達するまでのヒ素溶液処理量を比較するとpH 3，5，7，9，11ではそれぞれCV値が247，428，431，618，80となり，pH 9が最大であった．

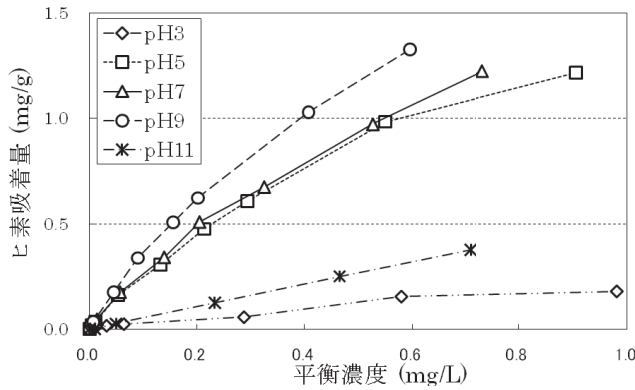


図4 室温でのヒ素(Ⅲ)吸着等温線

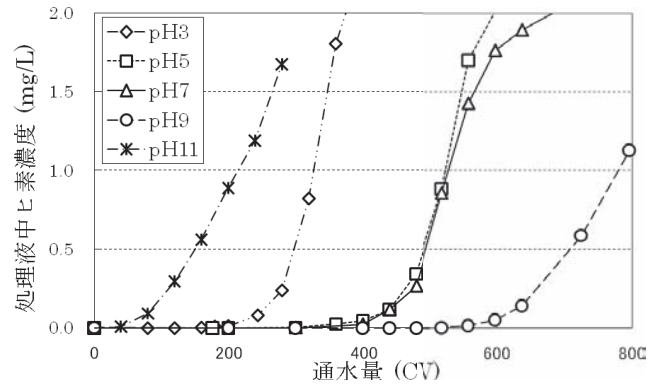


図7 pH別、ヒ素(Ⅲ)カラム通水試験

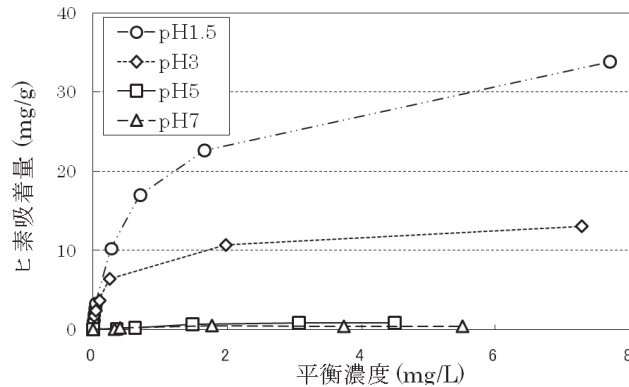


図5 室温でのヒ素(V)吸着等温線

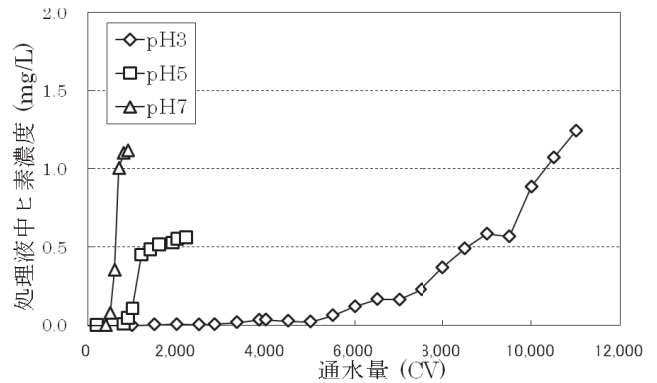


図8 pH別、ヒ素(V)カラム通水試験

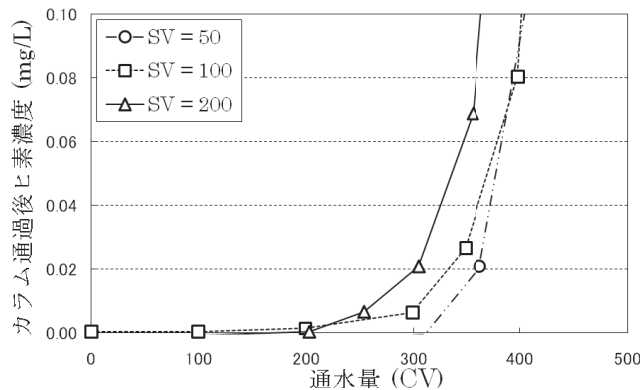


図6 カラム通水速度の検討

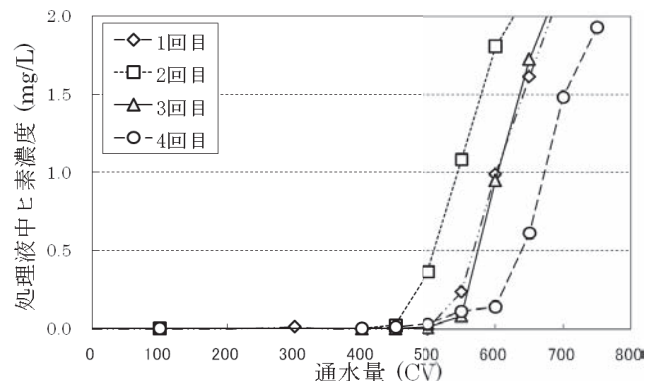


図9 ヒ素(Ⅲ)吸脱着繰り返しカラム通水試験

このカラム試験においても、吸着等温線の傾向と同様に中性領域での吸着特性が高くなる結果となった。ヒ素(V)の場合の結果を図8に示す。破過濃度を同様に0.1mg/Lとして、破過濃度に達するまでのヒ素水処理量を比較するとpH3, 5, 7ではそれぞれCV値が5820, 990, 500となり、酸性度が高まるにつれてヒ素水処理能力は大幅に上昇する結果となった。ヒ素(V), pH3の場合、ヒ素(Ⅲ), pH9より9倍以上の処理能力を示す結果が得られた。

3.3.3 ヒ素吸脱着繰り返し試験

図9は2mg/L, pH5に調整したヒ素(Ⅲ)溶液において、4回まで繰り返し試験を行った結果である。4回目と1回目の破過点はほぼ同等であり、4回までの繰り返し試験では吸着性の低下は見られなかった。つまり、ビーズ2は再生により繰り返しヒ素吸着材として使用することが可

能である。

3.4 NMDGとヒ素の吸着様式の考察

NMDGは構造中の水酸基とホウ素原子との間でホウ酸エステル結合をつくるため、ホウ素の吸着にも有効であることが知られている⁸⁾。また、亜ヒ酸、ヒ酸はアルコールの水酸基と反応してエステルを形成する^{9,10)}。従って、NMDGによるヒ素吸着メカニズムも同様に複数のエステル結合をNMDG上の水酸基とヒ素原子の間で作ることによる化学吸着と考えることができる。

亜ヒ酸、ヒ酸水溶液は弱酸であり、図10に示すように酸性度に応じて3段階の酸解離が各酸解離定数¹¹⁾で起きる。

また、当量点において $\text{pH} = \text{pKa}$ の関係式が成り立つ。よって、1段階目の酸解離定数(pKa_1)から、亜ヒ酸(ヒ素(Ⅲ))水溶液はpH9.1の時に1段階目酸解離の当量

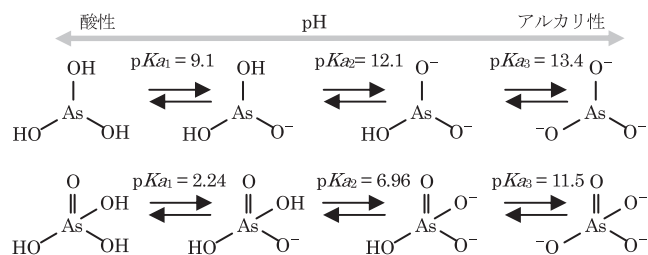


図10 亜ヒ酸(Ⅲ)－上段, ヒ酸(Ⅴ)－下段, の酸解離

点となり, pHが下がるにつれ未解離分子が増加する。一方, ヒ酸(ヒ素(V))水溶液ではpH2.24の時に1段階目酸解離の当量点となる。つまり, 中性領域では未解離状態のヒ酸分子はほとんど存在しないことになる。本研究において, ヒ素(Ⅲ)の場合はpH5~9, ヒ素(V)の場合はpH1.5~3で吸着性が高くなったことから, 亜ヒ酸, ヒ酸ともに未解離の状態がNMDGへの吸着に有利と考えられる。このことについては, ヒ素原子上において電子求引性を示す水酸基の数が最も多い状態が未解離状態であり, ヒ素原子のルイス酸性度が最も高くなる。このため, ヒ素吸着に関与していると考えられるエステル化がより進行しやすくなると推測する。また, ヒ素(V)はヒ素(Ⅲ)と水酸基の数は同一であるが, より電子吸引性を示す酸素原子が1つ多いためヒ素原子のルイス酸性度が高くなり, ヒ素吸着量も高い値を示すと説明できる。しかし, pHが低くなりすぎるとエステル化の逆反応が優位に進行するため吸着性は低下する。つまり, 未解離状態のヒ酸, 亜ヒ酸が多く存在する1段階目の酸解離定数近傍のpHで, かつより中性に近く極端に低pHとならない条件で最も吸着効果が高くなると考察した。

4. まとめ

本研究では電子線を利用したグラフト重合法を用いることで, 汎用樹脂であるポリプロピレンから簡便にヒ素吸着特性を持つ機能性樹脂ビーズを作製する方法を示した。ヒ素吸着特性はヒ素(Ⅲ)の場合pH5からpH9までの中性領域で最も高い値を示し, ヒ素(V)の場合ではpHが3より低い領域で最大になることが分かった。カラムによる排水処理を想定した場合, 今回のカラム試験において実施した条件より低濃度, 低流速で使用することにより, さら

に多くの排水処理が可能になると見込める。また, カラム試験の初期ではほぼ全てのヒ素を吸着していることから, 共沈法では除去困難な低濃度ヒ素含有水の処理に対しても効果的であると考えられる。従って, 高濃度ヒ素排水処理の場合は, 共沈法などの既存処理方法を前処理として組み合わせることで本吸着材の寿命が延び, より効果的な使用方法となることが期待できる。

文 献

- 1) 安藤正典. 開発途上国における水と衛生 インド・バングラディッシュにおける地下水ヒ素汚染と健康影響. 公衆衛生研究. 2000, vol.49, no.3, p.266-274.
- 2) Kazuharu, Yoshizuka; Syouhei, Nishihama; Hideki, Sato. Analytical survey of arsenic in geothermal waters from sites in Kyushu, Japan, and a method for removing arsenic using magnetite. Environmental Geochemistry and Health. 2010, vol.32, no.4, p.297-302.
- 3) 吉村尚久, 赤井純治. 土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染－総説－. 地球科学. 2003, vol.57, no.3, p.137-154.
- 4) 徳永修三. 水中からのヒ素の除去技術. 水環境学会誌. 1997, vol.20, no.7, p.452-454.
- 5) 森義斉. イオン交換樹脂の最新技術 最新のイオン交換樹脂. JETI. 2007, vol.55, no.11, p.183-185.
- 6) Laurent, Dambies; Richard, Salinero; Spiro D. Alexandratos. Immobilized N-Methyl-D-glucamine as an Arsenate-Selective Resin. Environmental Science & Technology. 2004, vol.38, no.22, p.6139-6146.
- 7) Hiroyuki, Hoshina; Noriaki, Seko; Yuji, Ueki; Masao, Tamada. Synthesis of Graft Adsorbent with N-Methyl-D-glucamine for Boron Adsorption. Journal of Ion Exchange. 2007, vol.18, no.4, p.236-239.
- 8) Tadashi, Okobira; Naoko, Matsuoka; Hiroaki, Fujino; Naomi, Tajiri; Kazuya, Uezu. Essential Structural Factors of Bis-1,2-diol in Polyol Molecules for Capturing Boron. Solvent Extraction Research and Development, Japan. 2011, vol.18, p.113-121.
- 9) 化学大事典編集委員会編. 化学大事典 1. 縮刷版第32刷, 共立出版株式会社, 1989, p.218.
- 10) 化学大事典編集委員会編. 化学大事典 7. 縮刷版第34刷, 共立出版株式会社, 1993, p.334.
- 11) 社団法人日本化学会編. 化学便覧基礎編. 改訂 4 版, 丸善株式会社, 1993, p.II-317.