[15013]

硝酸イオンを高速度で選択的に吸着する繊維状吸着剤の開発 DEVELOPMENT OF FIBROUS ADSORBENTS FOR RAPID AND SELECTIVE ADSORPTION OF NITRATE ION

松浦博孝#, 金丸亮太, 伊関崇志, 井原敏博 Hirotaka Matsuura[#], Ryota Kanemaru, Takashi Izeki, Toshihiro Ihara Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University

Abstract

Anion exchange fibers having alkylbenzylammonium groups were prepared, where five kinds of alkyl chains with different numbers of carbon atoms were studied. Then, adsorption properties of nitrate by the fibers were investigated. Among them, fiber having tripentylbenzylammonium groups, named FTAA, showed excellent performances for rapid and selective adsorption of nitrate.

Keyword: anion exchange fiber, selective adsorption, nitrate ion

1. はじめに

農業排水、産業排水、酪農排水、生活排水に由来 するアンモニア態窒素は土壌中で酸化されて硝酸態 窒素になり、土壌中から溶脱され地下水に流入する ことにより、地下水が汚染される。硝酸態窒素が人 体に入ると体内で亜硝酸態窒素に還元され、ニトロ ソアミン類の生成による発がん性が危惧されている ほか、特に乳幼児においては酸素運搬障害であるメ トヘモグロビン血症を引き起こす懸念もある。また、 硝酸態窒素は公共用水域の富栄養化の原因物質の一 つと考えられ、富栄養化の進行により藻類やプラン クトンが大量発生して溶存酸素が消費され、赤潮や 貧酸素水塊の発生による魚介類の大量死など海産資 源への大きな被害と経済的損失が懸念される。この ような背景から、飲料用地下水、各種排水などから 硝酸イオンを低減・除去する優れた技術の開発が望 まれている。

イオン交換体を用いる吸着法は吸着 – 溶離(再生) の反復が可能で硝酸イオン除去の有力な方法である が、吸着速度が迅速かつ高選択的なイオン交換体の 開発において改善の余地がある。イオン交換樹脂は 代表的なイオン交換体であり広く用いられているが、 カラム法で通液する際の圧力損失が大きい(高速度 で通液できない)という欠点がある。一方、繊維状 のイオン交換体ではイオンの吸着速度が速く、カラ ムに充填したときの圧力損失は極めて小さい^[1-3]。ま た、通常の強塩基性アニオン交換樹脂を用いると、 共存する硫酸イオンが硝酸イオンの吸着を大きく阻 害するため、硝酸イオンを効率よく吸着させるには 硫酸イオンの妨害を軽減させる必要がある。2 価の 硫酸イオンは1価の硝酸イオンより水和が強く、強 塩基性陰イオン交換樹脂の陰イオン交換基である第 四アンモニウムイオンのアルキル鎖長を長くして交 換基近傍の疎水性を高くすると、硝酸イオンへの選 択性が向上し硫酸イオンの選択性が低下することが 報告されている^[4]。本研究ではこの知見に着目し、 吸着速度が迅速で硝酸イオン選択性の高い繊維状の イオン交換体の開発を目指し、アルキル鎖長の長い

第四級アンモニウムイオンを有する繊維状のイオン 吸着剤の作製と評価を行った。

2. 実験方法

2.1 繊維状のイオン吸着剤の作製と評価

繊維状のイオン吸着剤の合成は以下の手順で行っ た。基材にはポリエチレンで被覆されたポリプロピ レン短繊維 (PPPE, 0.9 denier) を用いた。これに 200 kGy の電子線照射を行った後、クロロメチルスチレ ン (CMS) の 50%溶液(溶媒はジメチルスルホキシ ド)と40℃で7時間反応させてグラフト重合を行っ た。ここで得られた繊維を PPPE-g-CMS と表記する。 グラフト重合後の繊維の重量増加の割合は約2倍で あり、グラフト率は概ね 100%であった。次に、 PPPE-g-CMS をトリアルキルアミンの 40%エタノー ル溶液と80℃で5時間反応させて、第四級アンモニ ウムイオンが導入された繊維を得た。本研究では、 第四級アンモニウムイオンのアルキル鎖長が異なる 5 種類の繊維を合成した。最終的に得られた繊維の 構造と名称を Fig. 1 に示す。元素分析及び FT-IR 測 定により、得られた繊維に含まれる官能基の定量及 び同定を行った。



Fig. 1 Structures of anion exchange fibers.

2.2 カラム法による硝酸イオン吸着特性の評価 各繊維を内径 10 mm のプラスチックカラムに充填

#hmatsu@chem.kumamoto-u.ac.jp

し、1 M NaCl で繊維のコンディショニングを行った 後、試料溶液を高速ポンプにより所定の速度で通液 して硝酸イオンの吸着実験を行った。カラムからの 流出液は所定量毎に分画採取し、陰イオンクロマト グラフィーにより各分画液中の陰イオン組成を測定 した。カラムの再生には 1 M NaCl を用いた。試料溶 液としては、硝酸イオンのみを含む溶液のほか、塩 化物イオンあるいは硫酸イオンが共存する 2 成分系 の溶液を調製し、硝酸イオン吸着に対する通液速度 依存性および共存イオンの影響を調べた。また、熊 本市内のある地下水中硝酸イオン濃度を参考にして 調製した地下水模擬液についても同様に実験を行い、 硝酸イオン吸着特性の評価を行った。

3. 結果と考察

3.1 繊維状のイオン吸着剤の作製と評価

得られた繊維の FT-IR 測定から、PPPE-g-CMS で 見られる CH₂-Cl 変角振動の吸収が消失し、新たに C-N 伸縮振動の吸収が見られた。元素分析を行った ところ、すべての繊維で窒素が含まれていることが 確認できた。以上より、第四級アンモニウムイオン が導入されていると判断した。なお、アルキル基 R の炭素原子数が増加するほど繊維はかさ高くなるの で、繊維の単位重量あたりの窒素含有量は小さくな り、R の炭素原子数 8 である FTOA の窒素含有量 (0.864 mmol/g) は R の炭素原子数 3 である FTPA の場合(1.69 mmol/g)の約半分であった。

3.2 硝酸イオン吸着の通液速度依存性ならびに共存イオンの影響

通液速度を 500~3000 Bed Volumes (BV)/h と変化 させ、硝酸イオン吸着の通液速度依存性を調べた。 FTBA, FTAA, FTHA についての破過曲線を Fig. 2 に 示す。試料水の硝酸イオン濃度は 1.0 mmol/L である。 破過曲線の縦軸は、カラム入口濃度(C_0)に対する出口 濃度(C)の割合である。横軸は通液体積であり、繊維 体積の何倍の溶液を流したかを示す。Fig. 2 からいず れの繊維においても、硝酸イオンの破過曲線形状に 顕著な通液速度依存性は見られなかった。

硝酸イオンと塩化物イオン、あるいは硝酸イオン と硫酸イオンの2成分系の試料溶液を用いて、硝酸 イオン吸着に及ぼす共存イオンの影響を調べた。 FTBA, FTAA, FTHA についての破過曲線を Fig. 3 に 示す。この場合、共存陰イオンの妨害が大きいほど 硝酸イオンの破過曲線は左に移動する。Rの炭素原 子数4である FTBA では共存イオンの妨害を大きく 受けていることが分かる。一方、FTAA (Rの炭素原 子数5) および FTHA (同 6) では共存イオンによる 顕著な影響は見られないことが確認された。



Fig. 2 Dependence of breakthrough profiles of nitrate on flow rate of feeding solutions. Feeding solution: 1.0 mM NaNO₃.





Fig. 3 Effect of competing anions on breakthrough profiles of nitrate. Nitrate concentration: 1.0 mM.

3.3 地下水模擬液からの硝酸イオンの吸着

熊本市内のある地下水中の硝酸イオン濃度を参考 にし、硝酸イオン 0.50 mmol/L (= 7.0 mg NO₃-N/L) と硫酸イオン 0.25 mmol/L を含む地下水模擬液を用 いて実験を行った。一例として、FTPA、FTAA、FTOA についての硝酸イオンおよび硫酸イオンの破過曲線 を Fig. 4 に示す。FTPA では両イオンの破過曲線が重



Fig. 4 Breakthrough profiles of nitrate and sulfate. Nitrate concentration: 0.5 mM, sulfate concentration: 0.25 mM.

なっており、硝酸イオンの選択性が全く見られなかった。FTAA ではまず硫酸イオンが漏出し、続いて 硝酸イオンが漏出している。また、硫酸イオンの縦 軸(C/C₀)は1を超過して極大濃度を経て1に収束 している。これは、通液初期の段階で吸着された硝 酸イオンが硫酸イオンにより置換溶離されたことを 意味している。ただし、硫酸イオンが完全に溶離さ れるわけではなく、わずかに吸着されている。この

[15013]

結果より FTAA は硫酸イオンより硝酸イオンに高い 選択性を示すことが分かる。FTOA では両イオンと もに通液開始後すぐに破過が見られており、繊維へ の吸着量が極めて少ない。R の炭素原子数が多くな るとイオン交換基近傍の疎水性は増加する一方で、 アルキル鎖が長くなることによる立体障害でイオン の吸着が妨害されていると考えられる。以上の結果 から、硝酸イオン吸着の選択性および吸着量の点で、 検討した繊維の中では FTAA が最も優れた性能を示 していた。FTAA は地下水中硝酸イオンの高速除去 への応用が期待できる。

参考文献

- Y. Hamabe, R. Matsuura, A. Jyo, M. Tamada, A. Katakai, "Properties of bifunctional phosphonate fibers derived from chloromethylstyrene grafted polyolefin fibers", React. Funct. Polym., 69, 1-8 (2009).
- [2] A. Jyo, Y. Hamabe, H. Matsuura, Y. Shibata, Y. Fujii, M. Tamada, A. Katakai, "Preparation of bifunctional chelating fiber containing iminodi(methylphosphonate) and sulfonate and its performances in column-mode uptake of Cu(II) and Zn(II)", React. Funct. Polym., **70**, 508-515 (2010).
- [3] Y. Hamabe, Y. Hirashima, Y. Fujii, H. Matsuura, A. Jyo, M. Tamada, A. Katakai, "Column-mode uptake of metal ions with bifunctional chelating resin and fiber having both aminomethylphosphonate and sulfonate groups", J. Ion Exchange, 21, 131-136 (2010).
- [4] J. Hradil, E. Kralova, M. J. Benes, "Methacrylate anion exchangers with enhanced affinity for nitrates", React. Funct. Polym., 33, 263-273 (1997).