染色助剤存在下における綿布由来炭素材料による染料吸着能

緒方文彦・富永壽人・寒川 萌・井上健二・川崎直人

近畿大学薬学部 ☎ 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

(2011 年 7 月 16 日受付 ; 2011 年 10 月 16 日掲載決定)

Adsorption Capacity of Dye in the Presence of Dying Assistant Auxiliaries by Carbonaceous Material Produced from Cotton

Fumihiko OGATA, Hisato TOMINAGA, Moe KANGAWA, Kenji INOUE and Naohito KAWASAKI

Faculty of Pharmacy, Kinki University
3-4-1 Kowakae, Higashi-Osaka, Osaka 577-8502

(Received July 16, 2011 ; Accepted October 16, 2011)

In this study, carbonaceous material was prepared from waste cotton (CT1000). Yield, base consumption, pH, specific surface area, pore volume, and mean pore diameter of CT1000 were investigated. Specific surface area and pore volume of CT1000 was greater than that of CT (virgin waste cotton). Kayacryl Yellow (KY : yellow dye) was used for adsorbate. The equilibrium adsorption was reached within 48 h. The adsorption rate data was fitted to the pseudo-second-order kinetic equation, which indicated that reaction rate was in proportion to the square of adsorbate concentration in aqueous solution systems. Moreover, the adsorption isotherm data was fitted to the Freundlich equation. Amount of KY adsorbed onto CT1000 in the presence of dye assistant auxiliaries was similar trend to that onto CT1000 in the absence of dye assistant auxiliaries. These results showed that CT1000 was useful for purification of wastewater containing dyestuffs.

KEYWORDS : cotton, carbonaceous material, dye, kayacryl yellow, dye assistant auxiliaries

1. は じ め に

近年, 大量生産, 大量消費, 大量廃棄によって, 資源の枯渇, 廃棄物処理場の不足および環境に対する影響などが世界的問題となっている。今後, これらの資源面・環境面の問題が一層深刻化した場合, 日本経済の持続的発展に影響を与えると考えられる。繊維産業においては, 消費者の低価格化嗜好, 海外生産活動の強化等の影響もあって, 衣料品の低価格化および供給量増大がもたらされている。これらは, 製品の使い捨て傾向が強まるなど製品のライフサイクルの短期化, 繊維製品の廃棄物量増大につながり, 環境負荷などが懸念されている¹⁾。繊維廃棄物 (約 6 割が綿) の年間排出量は 200 万 t を超

えると推定されている。しかし, そのリサイクルは進んでおらず, 再利用されているのは全体の 10% 程度であり, 大部分が焼却, 埋め立て処分されているのが現状である^{1,2)}。

一方, 染料は繊維, ゴム, 紙, プラスチックおよび化粧品産業において使用され, 多くは有機物である。水環境への排出が少量であっても水生生物に大きな影響を与え, 和歌山市や川崎市では水の着色度規制が実施されている。また, 染料分子が塩素と反応することにより, 発がん性を示すトリハロメタンなどの発生が危惧されている³⁻⁶⁾。通常, 繊維染色工程において, 染料以外の漂白剤, 染色助剤および洗浄剤などが添加される。染色助剤は, 繊維および染料の種類, 重量, 染色程度によって使用する種類および使用量が異なる。これらは染色工程で添加されるため, その排水は染料および染色助剤を含有

している。染色排水は、各種染料、界面活性剤および染色助剤などの多種類の薬剤が多く含まれており、その中には生物分解性の低い物質が多く、処理困難な排水であるとされている。現在、処理方法としては抽出法、酸化法、ナノフィルターを用いたろ過法、オゾン分解⁷⁾などが行われているが、日本において広く用いられているのが、生物学的処理、凝集沈殿法、活性炭吸着法である⁸⁾。水に溶解した有機物である染料を除去するためには物理化学的な処理である活性炭を用いた吸着が最も一般的である。しかしながら活性炭処理は、莫大な費用がかかるため、活性炭に代わる吸着剤の創製は、限りある資源を守るためにも重要である。

以上のことを背景に、繊維廃棄物である綿布から綿布由来炭素材料を創製した。さらに、染色工程で使用されているカヤクリルイエロー（染料）および酢酸、硫酸ナトリウム（染色助剤）を使用し、綿布由来炭素材料による吸着能について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

染料として Kayacryl Yellow 3RL-ED (KY: 日本化薬社製) を用いた。KY は塩基性染料であり、構造中にアゾ基を有する染料である。染色助剤として、10% 酢酸および硫酸ナトリウム（すべて和光純薬工業社製）を用いた。

綿布由来炭素材料は、以下の手順で調製した。綿布 (CT: 日本毛織社製) を磁性ルツボに入れ、窒素ガス流入下、マッフル炉により炭化した。炭化処理は、1000℃まで2時間昇温、2時間保持後、自然冷却することにより創製した。(CT1000)

2.2 CTの諸物性

CTの諸物性として、収率、走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像、比表面積、細孔容積、平均細孔径、塩基消費量および pH について評価した。

収率は、炭化処理前後の CT 重量 (g) の差から算出した。CT の SEM 画像は、走査型電子顕微鏡装置 JSM-5200 (日本電子社製) を用いて撮影した。

比表面積は NOVA4200e (QUANTACHROME INSTRUMENTS 社製) を用いて測定した。比表面積は、相対圧 0.05–0.30 までの窒素吸着等温線を BET 式⁹⁾に適応し算出した。細孔容積は比表面積と同様、液体窒素温度において、相対圧 0.025–0.99 の吸着等温線、相対圧 0.1–0.99 の脱着等温線を測定し、Dollimore-Heal 法¹⁰⁾により算出した。平均細孔径 (D) は細孔を円筒と仮定し、比表面積 (S) と細孔容積 (P) から式 (1) により算出した¹¹⁾。

$$D = 4P/S \quad (1)$$

塩基消費量は Boehm らの方法により求めた^{12,13)}。0.05 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 (和光純薬工業社製) 20 mL に CT を 0.1 g 添加し、25℃, 100 rpm で 24 時間振とう後、0.45 μm メンブランフィルター (ADVANTEC) を用いてろ過した。ろ液はメチルレッド (pH 変色域 4.4–6.2) を指示薬として、0.01 mol/L 塩酸溶液 (和光純薬工業社製) で滴定し、式 (2) より塩基消費量を求めた。

$$B = (0.05 \times V_1 - 0.01 \times V_2) / W \quad (2)$$

ここで、 B は塩基消費量 (mmol/g), V_1 は水酸化ナトリウム溶液量 (mL), V_2 は塩酸溶液量 (mL), W は CT 重量 (g) である。

pH は日本工業規格 JIS K1474 の活性炭試験法に準じて測定した。精製水 50 mL に CT を 0.5 g 添加し、5 分間煮沸後 0.45 μm メンブランフィルターを用いてろ過し、ろ液の pH をデジタル pH メーター (メトラートレド社製) で測定した。

元素分析による炭素、水素、窒素含有量は、マイクロコーダー JM-10 (ジェイサイエンス社製) を用いて Pregl-Dumas 法により測定した。

2.3 吸着速度

初濃度 3000 mg/L の KY 溶液 50 mL に CT1000 を 0.05 g 添加し、25℃で 1 min–96 h 後に、試験溶液 3.0 mL を採取し、0.45 μm メンブランフィルターを用いてろ過した。ろ液の吸光度を分光光度計 UV-1200 (島津製作所社製) により測定した。(検出波長: 460 nm) 吸着量は、初濃度と平衡濃度から式 (3) により算出した。

$$X = (C_0 - C) V / W \quad (3)$$

ここで、 X は CT1000 による KY の吸着量 (mg/g), C_0 は初濃度 (mg/L), C は平衡濃度 (mg/L), V は試料液量 (L), W は CT 重量 (g) である。

なお、KY は測定中に分解などにより濃度変化がないこと、さらに、吸着前後における波長シフトがないことも確認した。また、染色助剤として 10% 酢酸および硫酸ナトリウム 5 g/L を添加し、同様の実験を行った。

2.4 吸着等温線

初濃度 3000 mg/L の KY 溶液 50 mL に CT1000 を 0.05 g 添加し、5℃, 25℃および 45℃で 48 時間振とう後、0.45 μm メンブランフィルターを用いてろ過した。ろ液の吸光度を分光光度計 UV-1200 により測定し、先と同様の方法で平衡濃度を算出した。なお、5℃, 25℃および 45℃の条件下において 48 時間中に分解などにより濃度変化がないことを確認した。また、先と同様に染色助剤を添加した場合についても検討した。

2.5 吸着時における pH の影響

初濃度 3000 mg/L の KY 溶液 50 mL に塩酸および水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬工業社製）を用いて、初 pH を 2-9 に調製し、CT1000 を 0.05 g 添加し、25°C で 48 時間振とう後、0.45 μm メンブランフィルターを用いてろ過した。ろ液の吸光度を分光光度計 UV-1200 により測定し、先と同様の方法で平衡濃度を算出した。また、ろ液の pH をデジタル pH メーター（メトラートレド社製）で測定した。なお、KY は、各 pH において 48 時間中に分解などにより濃度変化がないことを確認した。

3. 結果と考察

3.1 CT の諸物性

CT の諸物性を Table 1 に、SEM 画像を Fig. 1 に示す。その結果、CT1000 の収率は 7.4% となり炭化が進行したことが明らかとなった。塩基消費量は、CT 表面に存在するカルボキシル基およびフェノール性水酸基などの酸性官能基数の指標となる。CT1000 の塩基消費量 (0.73 mmol/g) は、CT の塩基消費量 (0.45 mmol/g) より高値を示した。また、pH は炭化処理により塩基性側へシフトした。比表面積および細孔容積の結果から、炭化処理によりミクロ孔が発達し、比表面積が増大したと考えられる。細孔は、細孔径により、マクロ孔 ($d > 500 \text{ \AA}$)、メソ孔 ($20 < d \leq 500 \text{ \AA}$)、ミクロ孔 ($5 < d \leq 20 \text{ \AA}$) に分類でき、ミクロ孔が発達するほど比表面積が大きいとされている¹¹⁾。本研究で調製した CT1000 にお

いても同様の傾向を示した。特に、CT1000 は比表面積が 1253 m^2/g となり、市販活性炭と同程度であった。また、吸着量に関わるミクロ孔および吸着速度に関わるメソ孔が発達しており、吸着剤として有用である可能性が示唆された。

元素分析による CT および CT1000 の炭素、水素、窒素含有量は、それぞれ 42.9%, 6.3%, 0.2% および 86.8%, 1.6%, 0.2% となった。炭素含有量は、CT1000 の方が多く、これは炭化が原因であると考えられる。仮に CT1t を完全に焼却処分した場合、二酸化炭素発生量は炭素換算で 429 kg である。しかし、CT をマッフル炉により炭化処理した場合、二酸化炭素発生量は、約 15% 抑制できる。したがって、繊維の炭化による物質変換は、再資源化するための有益な方法であり、地球環境に対する負荷の低減にも寄与できることが示唆された。また、Fig. 1 に示した CT の SEM 画像から CT 表面に炭化処理による違いは認められなかった。

3.2 吸着速度

CT1000 による KY の吸着速度の結果を Fig. 2 に示す。その結果、吸着開始から約 48 時間後には吸着平衡に達していることが明らかとなった。また、染色助剤添加の有無にかかわらず、吸着量に大きな差は認められなかった。染料吸着において、無機塩添加によって吸着量に差が認められない場合、吸着機構として非静電的要因が関与していると報告されており⁷⁾、本研究においても同様の因子が関与していることが示唆された。

吸着剤による染料吸着は、有限時間内に行われることが望ましく、吸着量および吸着速度を正確に評価・検討することは実用化を考慮した場合、非常に重要である。CT1000 による KY 吸着における擬一次反応、擬二次反応および Langmuir 吸着速度の吸着速度定数を算出し、Table 2 に示した¹⁴⁾。擬一次吸着速度定数、擬二次吸着

Table 1. Properties of CTs.

Sample	CT	CT1000
Yield (%)	—	7.4
Base consumptions (mmol/g)	0.45	0.73
pH	6.6	8.5
Specific surface area (m^2/g)	*1	1253
$d \leq 20 \text{ \AA}$ (mL/g)	0	0.161
Pore volume $20 \text{ \AA} < d \leq 500 \text{ \AA}$ (mL/g)	0.002	0.152
Total (mL/g)	0.003	0.320
Mean pore diameter ($\text{\AA}$)	—	10.20

*1: $< 0.01 \text{ m}^2/\text{g}$

Fig. 1. SEM images of CTs.

Fig. 2. Adsorption rate of KY onto CT1000. The line represent fitting curves for the pseudo-second-order kinetic equation.

Table 2. Kinetic parameters for KY adsorption onto CT1000.

Sample	pseudo-first-order			pseudo-second-order			Langmuir	
	q_e (mg/g)	k_1 (h ⁻¹)	R	q_e (mg/g)	k_2 (mg/g/h)	R	ϕ	R
CT1000	1608.1	0.20	0.951	1726.4	4.5×10^{-4}	0.998	0.30	0.972
CT1000 + dyeing assistant auxiliaries	1677.3	0.10	0.742	1607.5	7.3×10^{-4}	0.999	0.12	0.729

速度定数および Langmuir 吸着速度定数は Fig. 2 の結果より, それぞれ式 (4), (5) および (6) から算出した。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (5)$$

$$\ln(q_e/q_e - q_t) = \phi t \quad (6)$$

ここで, q_e は飽和吸着量 (mg/g), q_t は時間 t における吸着量 (mg/g), k_1 は擬一次吸着速度定数 (h⁻¹), k_2 は擬二次吸着速度定数 (mg/g/h), $\phi (=K_1 + K_2)$ は吸着および脱着の速度定数である。

その結果, 染色助剤添加の有無における擬一次吸着速度定数および Langmuir 吸着速度定数は, それぞれ 0.20, 0.10 h⁻¹ および 0.30, 0.12 となり, 同様の値を示した (相関係数は染色助剤有で 0.951–0.972, 染色助剤無で 0.729–0.742 となった)。一方, 擬二次吸着速度定数は, それぞれ 4.5×10^{-4} , 7.3×10^{-4} mg/g/h となり, 相関係数は 0.998–0.999 となった。これらのことから, CT1000 による染料吸着においては, 染色助剤添加の有無にかかわらず, 反応速度は, 吸着質濃度の二乗に比例することがわかった。また, CT による KY の吸着は認められなかった。

3.3 吸着等温線

異なる温度における CT1000 への KY の吸着等温線の結果を Fig. 3 に示す。その結果, 染色助剤添加の有無にかかわらず, KY 吸着量に大きな差は認められなかった。また, 処理温度の上昇にともなって吸着量は増大した。吸着等温線および吸着速度の結果から, 染色助剤添加時においても CT1000 を用いた場合, 吸着量に影響を与えないことがわかった。

次に, CT1000 による KY の吸着等温線 (Fig. 3) の結果を Freundlich 式 (7) に適用した。

$$\log X = \log K + (1/n) \log C \quad (7)$$

ここで, X は吸着量 (mg/g), C は平衡濃度 (mg/L), n および K は Freundlich 定数である。

一般に液相における吸着剤に対する種々の化合物の吸着データは Freundlich 式に適合することが多く, その定数である $\log K$ および $1/n$ 値により吸着能を評価することができる。CT1000 による KY の吸着等温線より得られたデータを Freundlich 式に適用し, 吸着定数 $\log K$ お

Fig. 3. Adsorption isotherms of KY onto CT1000. (a): KY solution, (b): KY solution added dyeing assistant auxiliaries. ●: 5°C, ○: 25°C, ◆: 45°C. The line represent fitting curves for the Freundlich equation.

Table 3. Freundlich constants for KY adsorption onto CT1000.

Sample	Temperature (°C)	Freundlich constant		
		$1/n$	$\log K$	R
CT1000	5	0.19	3.6	0.964
CT1000 + dyeing assistant auxiliaries		0.18	4.6	0.942
CT1000	25	0.23	2.6	0.916
CT1000 + dyeing assistant auxiliaries		0.25	2.5	0.950
CT1000	45	0.23	2.6	0.844
CT1000 + dyeing assistant auxiliaries		0.24	2.6	0.923

よび $1/n$ を Table 3 に示した。

吸着定数 $1/n$ は Freundlich 直線式の傾きから算出され, CT1000 と KY との親和力を, 縦軸との切片である $\log K$ は, CT1000 と KY との親和力に吸着量の容量を加味したものの関係を数値化したものである¹¹⁾。また, 定数 $1/n$ が 0.1–0.5 の範囲にある場合, KY が吸着されやすく, $1/n > 2$ であれば困難であるとされている¹⁵⁾。その結果, 各種温度において, $1/n$ 値は, それぞれ 0.18–0.25 となり, 好ましい吸着能を示した。また, $\log K$ 値が高値を示したことから吸着剤の被吸着質への吸着能が高いことがわかった。また, 相関係数は 0.844 以上と高

Fig. 4. pH in solution after KY adsorption onto CT1000.

値を示した。

3.4 吸着時における pH の影響

異なる pH における KY の吸着量の結果を Fig. 4 に示す。その結果、CT1000 による KY 吸着時における最適 pH 領域は、2-5 の酸性領域であることが明らかとなった。また、pH6 以上の領域では pH の上昇にともなって KY の吸着量は減少した。これは、塩基性領域において KY 溶液に沈殿が生じていたことから、CT による吸着と同時に、KY 分子の析出または分解が起こったと考えられる。

3.5 吸着機構

一般に、染料吸着には吸着剤の比表面積および細孔が関与していると報告されている¹⁶⁻¹⁸⁾。本研究においても市販活性炭と同様の比表面積を有する CT1000 (1253 m²/g) による染料吸着は、ファンデルワールス力などの物理的吸着が関与していると考えられる。また、染料吸着においては、染料の会合などによる分子サイズの増大、帯電状態により吸着速度および吸着量が変化すると考えられる。メチレンブルーなどの染料吸着機構においては、吸着剤内部での粒子拡散が主として報告されており^{19,20)}、本研究においても同様の吸着機構が関与していると考えられる。すなわち、CT1000 への KY の吸着機構には、比表面積などの物理的因子が関与していると考えられる。無機塩などの染色助剤添加時においても吸着量に差が認められていないことはこれを支持するものであると考えられる。

4. ま と め

廃繊維から綿布由来炭素材料 (CT1000) を創製することができた。CT1000 は広大な比表面積を有し、細孔が発達していることが明らかとなった。染色助剤添加の有無にかかわらず、KY の吸着量に大きな差は認められ

ず、実用化を指向した場合、有用であることがわかった。また、吸着速度の解析結果から CT1000 への KY の吸着は、擬二次反応式に適合し、反応速度は、吸着質濃度の二乗に比例することが示唆された。さらに、吸着等温線の解析結果から、Freundlich 式に適合することがわかった。これらのことから、CT1000 は染色助剤が含有された染色排水においても有用であることが明らかとなった。

謝 辞

本研究は文部科学省戦略的研究基盤形成支援事業（平成 20-24 年度）の助成に基づき実施された。

文 献

- 1) 経済産業省、繊維製品リサイクル懇談会報告書 (2001).
- 2) 中小企業基盤整備機構、繊維製品リサイクル調査報告書 (2010).
- 3) K. Yamamoto, N. Kakutani, A. Yamamoto, K. Tsuruho and Y. Mori : KANKYO KAGAKU **15**, 137 (2005).
- 4) R.C. Hoehn, D.B. Barnes, B.C. Thompson, C.W. Randall, T.J. Grizzard and P.T.B. Shaffer : J. Am. Water Works Assoc. **72**, 344 (1980).
- 5) D.J. Thompson, S.D. Warner and V.B. Robinson : Tox. Appl. Pharm. **29**, 348 (1974).
- 6) H.J. Weisburger : Mutat. Res. **506/507**, 9 (2002).
- 7) L.G. Ewa and G. Grazyna : Dyes and Pigments **74**, 34 (2007).
- 8) 朝倉邦造：“水環境ハンドブック” (東京, 2006).
- 9) S. Brunauer, L.S. Deming, S.W. Deming and E. Teller : J. Am. Chem. Soc. **62**, 1723 (1940).
- 10) D. Dollimore and G.R. Heal : J. Appl. Chem. **14**, 109 (1964).
- 11) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫共著：“吸着の化学” (丸善, 1995).
- 12) H.P. Boehm : Adv. Catal. **16**, 179 (1966).
- 13) H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck and R. Sappok : Angew. Chem. **76**, 742 (1964).
- 14) M. Omraei, H. Esfandian, R. Katal and M. Ghorbani : Desalination **271**, 248 (2011).
- 15) I. Abe, K. Hayakawa and M. Kitagawa : YUKAGAKU ZASSHI **25**, 145 (1976).
- 16) T. Nakamura, N. Kawasaki, S. Tanada, T. Tamura and Y. Shimizu : Toxic. Environ. Chem. **87**, 321 (2005).
- 17) M. Sasaki, H. Tamai, T. Yoshida and H. Yasuda : TANSO **183**, 151 (1998).
- 18) A.L. Ahmad, C.P. Leo and S.R. Shukor : J. Porous Mater. **16**, 33 (2009).
- 19) C.H. Weng, Y.T. Lin and T.W. Tzeng : J. Hazard. Mater. **170**, 417 (2009).
- 20) S. Senthilkumaar, P.R. Varadarajan, K. Porkodi and C.V. Subbhuraam : J. Colloid Interface Sci. **284**, 78 (2005).