

## 粘土鉱物による水溶液からのアニオン染料の除去 Removal of anionic dye from aqueous solution by clay minerals

0330123 吉田香織 Kaori YOSHIDA

### <目的>

天然に産出する粘土鉱物は、シリカ( $\text{SiO}_2$ )を主成分とし他の金属原子として Al, Fe, Mg, Zn, Ca, Li, Na, K 等を含有しており、主に層構造を有する結晶粒子の堆積物である<sup>1)</sup>。

粘土鉱物の一種であるタルクは  $\text{SiO}_4$  の四面体シートと  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  の八面体シートの 2:1 層の積み重ねからなる。  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  という化学式を持つが、少量の  $\text{Fe}^{2+}$ , Ni, Al などを含むことがある。 2:1 層は電氣的にほぼ中性であって、層間物質をもたない<sup>2)</sup>。 また親油・疎水性が高い<sup>1)</sup>。

一方、染色廃水の脱色処理はなかなか簡単でなく、特にアニオン染料の場合に効果的な処理方法の開発が求められている。そこで、本研究では粘土鉱物である合成タルクを用いて溶液からアニオン染料を取り除く実験を行った。

合成タルクはシリカと水酸化マグネシウムを水熱合成させたものであり、天然のタルクが積層をなして 3 次元構造をもつものに対し、合成タルクは非積層で 2 次元構造である<sup>3)</sup>。

### <実験>

#### 1. 合成タルクによるアニオン染料の除去

##### 試料

アニオン染料: 酸性染料 C.I. Acid Orange 7

(Orange II, 未精製)

反応染料 C.I. Reactive Red 3

粘土鉱物: 合成タルク( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )

(黒崎白土工業(株))

緩衝液: 酢酸-酢酸ナトリウム(pH3-7)

炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム  
(pH7-10)

##### 条件

染料量: 0.2g/L 粘土鉱物量: 2g/L

染料溶液 pH: 3.47~10.11

温度:  $18 \pm 2^\circ\text{C}$  攪拌回転数: 300rpm

時間: 0~24 時間

遠心分離: 2900rpm, 15 分

##### 装置

攪拌モーター: MAZELA Z-1200(東京理化機械(株))

##### 手順

- 1) 染料溶液を入れたビーカーを、 $18^\circ\text{C}$ の恒温水槽内にいれ、静置した。
- 2) 粘土鉱物を所定量添加し攪拌を開始した。
- 3) 所定時間ごとに染料・粘土鉱物の懸濁液約 13mL を試験管に採取し、遠心分離(2900rpm, 15 分)をした。
- 4) 上澄み液をメンブランフィルタ(保有粒子径  $0.3 \mu\text{m}$ )でろ過し、吸光度( $A_{485}$ )を測定した。処理前後の浴中の染料濃度から除去量を求めた。
- 5) 試験管に残った沈殿物を透過型顕微鏡で観察した。

#### 2. 合成タルクから遊離する $\text{Mg}^{2+}$ の定量

合成タルク 2g/L を各 pH 緩衝溶液中で 15 時間以上攪拌した懸濁液上澄み中の  $\text{Mg}^{2+}$  濃度を、EDTA, EBT 指示薬によるキレート滴定から算出した。

#### 3. $\text{Mg}^{2+}$ による Orange II の除去

##### 試料 酢酸マグネシウム四水和物

染料: C.I. Acid Orange 7

##### 条件 $\text{Mg}^{2+}$ 濃度: 308mg/L, 156mg/L, 8.34mg/L

(それぞれ pH=3.47, 5.47, 7.30 でタルク 2g/L から生じる  $\text{Mg}^{2+}$  量に等しい)

染料溶液 pH: 無調整

その他は実験 1 と同じ

##### 手順

- 1) 染料溶液 0.4g/L を 125mL,  $\text{Mg}^{2+}$  濃度を所定量の 5/2 倍に調整した酢酸マグネシウム溶液 100mL, 脱イオン水 25mL をそれぞれあらかじめ  $18^\circ\text{C}$  に調整した。
  - 2) 300mL ビーカーに 1) の染料溶液と酢酸マグネシウム溶液, 脱イオン水を加えた。
- これ以降、実験 1 の手順 2)~5) と同じ操作を行った。

### <結果と考察>

#### 1. Orange II の除去

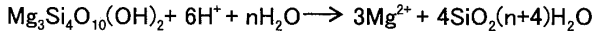
##### 1-1 合成タルクによる Orange II の除去

Fig.1 に処理時間と処理浴中の染料濃度の関係を示す。処理時間 30 分までは、pH=6.45 で最も染料濃度が低くなり、染料の 50% が除去された。処理時間 3 時間以降では、pH=3.47 で最も染料溶液濃度が低くなり、24 時間処理後には染料の 84% が除去された。pH=6.45~6.97 では、43~46mg/g の染料が除去された。この除去量の値は、粘土鉱物である活性白土を用いてジズアゾ酸性染料を吸着させた W.T. Tsai ら<sup>4)</sup>の結果の 5 倍程度、同じく W.T. Tsai ら<sup>4)</sup>の結果で活性白土を用いてモノアゾ染料を吸着させた量の 70 倍程度である。

また、pH=6.45 以上における、染料濃度はほぼ一定の値を保つものに対し、pH=3.47~5.47 では一度、染料濃度が減少した後に、増加し再び減少する特徴が見られた。これより、pH=3.47~5.47 と pH=6.45 以上での染料除去の機構は異なると考えた。

pH=3.47, 6.45 における処理時間 15 分と 24 時間後に遠心分離した試験管底に沈殿したタルクを顕微鏡(400 倍)で観察したところ、pH=3.47 の 15 分後と、pH=6.45 の 15 分、24 時間後のタルク粒子は着色していたのに対し、pH=3.47 の 24 時間後では、タルク粒子は無色で、それとは別にオレンジ色の針状物質が観察された。これより、pH=6.45 以上の処理時間 0~24 時間と pH=3.47~5.47 の処理時間 0~15 分までの染料除去はタルクへの吸着によるものであるが、pH=3.47~5.47 での一時的な染料濃度増加後の染料除去は吸着によるものではないと考えられた。pH=3.47~5.47 ではタルクが以下のように加水分解し、それによって生じる  $\text{Mg}^{2+}$

により染料が析出することが推測された。



1-2 合成タルクから遊離する Mg<sup>2+</sup> の定量

Fig.2 に定量した Mg<sup>2+</sup> 濃度と溶液の pH の関係を示す。pH が低いほどタルクから多くの Mg<sup>2+</sup> が生じていることが分かった。この結果を用いて実験 3 を行い、Mg<sup>2+</sup> により染料除去が起こることを確かめた。

1-3 Mg<sup>2+</sup> による Orange II の除去

酢酸マグネシウム溶液により処理した場合の 24 時間後の値をタルク処理した結果とともに Mg<sup>2+</sup> 濃度に対し Fig.3 にプロットした。タルクによる染料除去と、Mg<sup>2+</sup> による染料除去がほとんど同じ傾向を示している。この結果から、酸性条件でのタルクによる染料除去は、タルクが加水分解することで生じる Mg<sup>2+</sup> によるものであることが確かめられた。また、酢酸マグネシウムでは、タルクのように一回減少した染料濃度がまた増加することはなかった。これより、pH=3.47~5.47 におけるタルクでの一度目の染料濃度減少はタルクへの吸着に起因し、その後の増加は、タルクの構造が一部崩壊し Mg<sup>2+</sup> が溶出する際に一旦吸着されていた染料が再び溶液に溶け出すためであり、次いで Mg<sup>2+</sup> により染料が析出するため染料濃度が減少すると考えた。

2.合成タルクによる Reactive Red 3 の除去

Fig4 に処理時間と処理浴中の染料濃度の関係を示す。Reactive Red 3 の場合、pH=3.54~6.02 では処理時間 15 分で、pH=9.96 では処理時間 30 分で、染料濃度が最小となり約 18%の染料が除去された。その後は処理時間の増加に伴い、染料濃度が増加した。

Orange II に比べ除去しにくいことも判明した。

顕微鏡により処理時間 15 分と 24 時間後のタルク粒子を観察したところ、いずれの pH で処理した場合でもタルク粒子は赤く着色していたが、15分に比べて 24 時間は色が薄くなっていた。これより、タルクから染料の脱着が起こったと考えられた。

<まとめ>

合成 2 次元タルクによる Orange II の水系からの除去は、酸性条件ではタルクから溶出した Mg<sup>2+</sup> により染料が析出すること、弱酸性~中性条件ではタルクに Orange II が吸着すること、により可能である。pH=6.45~6.97 では、最終的に 43~46mg/g の染料が主に吸着により除去される。

合成 2 次元タルクによる Reactive Red 3 の水系からの除去は、短時間の処理ではタルクに Reactive Red 3 が吸着することにより可能である。

<引用文献>

- 1) 佐藤悌治, 田中正範, 高橋範行, ゼオライト, 13(1), 11-18(1966)
- 2) 日本粘土学会編, “粘土ハンドブック”, 技報堂出版, 1994, 32-33
- 3) N.Takahashi, M.Tanaka, T.Satoh and T.Endo, Bull.Chem.Soc, Japan, 67, 2463~2467(1994)

4) W.T. Tsai, C.Y. Chang, C.H. Ing, and C.F. Chang, J. Colloid Interface. Sci., 275, 72-78, (2004)

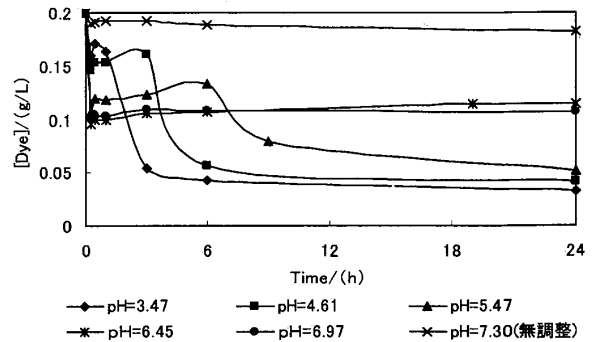


Fig.1 Relation between concentration of C.I. Acid Orange 7 and treatment time with synthetic talc

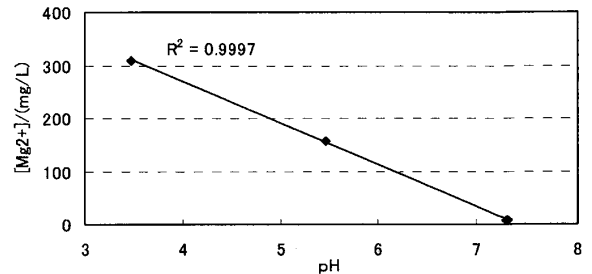


Fig.2 Relationship between pH and [Mg<sup>2+</sup>] liberated from synthetic talc

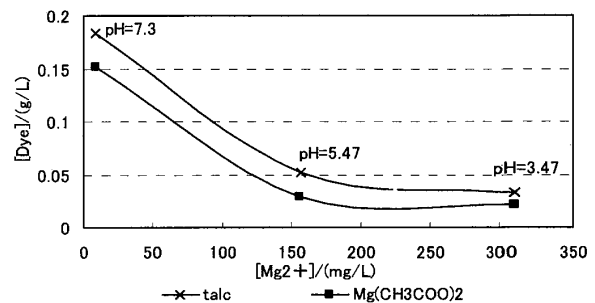


Fig.3 Relation between initial [Mg<sup>2+</sup>] and concentration of C.I. Acid Orange 7 after 24 hours

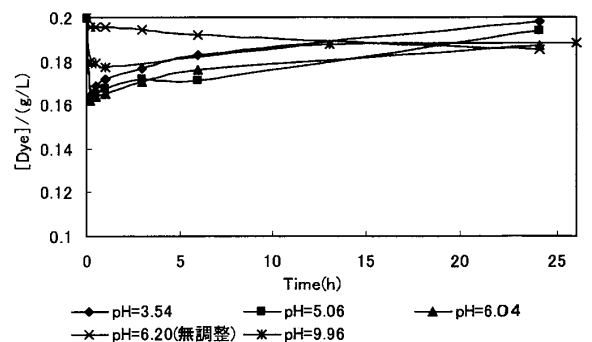


Fig.4 Relation between concentration of C.I. Reactive Red 3 and treatment time with synthetic talc