

粘土鉱物による染料および芳香族化合物の廃液処理

Treatment of dyes and aromatic compounds in waste water by clay minerals

稲垣 香那 駒城 素子

Kana INAGAKI and Motoko KOMAKI

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

染色工場をはじめとし各種有機化合物を使用した処理工程の廃水は、BOD、COD などいくつか排出基準が設けられている。特に染料は少量でも着色し、完全に取り除くことは容易ではない。これらの物質の除去には活性炭がその比表面積および吸着容量の高さから広く用いられているが、コストの高さなどが問題となっている^{1) 2)}。また活性汚泥による吸着と微生物分解法も検討されている。一方、活性炭に代わる吸着媒として、天然無機物質の粘土鉱物が注目されており、いくつかの研究報告がされている。

本稿では、染料・色素廃液からの粘土鉱物による除去を中心に研究をまとめて報告する。

2. 染料・色素の処理

<カチオン染料の処理>

スメクタイト系粘土鉱物は単位層全体に弱い負の電荷を持っており、その負電荷を中和するため層間で陽イオンが交換する。これを利用して粘土鉱物にカチオン物質を取り込むことができるということが知られている。

福西はスメクタイト系粘土鉱物として合成サポナイトを使用し、転写型感熱記録装置での使用を想定して、有機溶媒中で染料を吸着させるため、予め合成サポナイトをテトラドデシルアンモニウムイオンで修飾して染料カチオンとのイオン交換を容易にした。試験したカチオン色素3種に対しそれぞれ吸着量を調べた結果、Thioflavine-T はカチオン交換容量 (CEC=100 meq/100 g) に近い、約 $5 \times 10^4 \text{M}/50 \text{mg clay}$ 付近で、Methylene Blue では約 $8.5 \times 10^4 \text{M}/50 \text{mg clay}$ 、Rhodamine-B では約 $6 \times 10^4 \text{M}/50 \text{mg clay}$ で、後2者はCECを超えて吸着した。これより粘土内におけるカチオン染料の吸着は主としてイオンの力であるが、染料によっては他の相互作用も強く働いていると考察している³⁾。

また粘土内における色素分子の配向挙動を

検討した結果、溶液中と粘土(合成サポナイト)内におけるそれぞれの吸収スペクトル変化の比較から、色素分子は粘土内で飽和吸着に近づくにつれてH型あるいはJ型会合をおこすが、色素濃度が低い場合では会合は起こらないと結論づけている⁴⁾

<アニオン染料の処理>

Özcan らは酸で活性化したベントナイトによる、2種類の酸性染料、C.I. Acid Red 57 (AR57) および C.I. Acid Blue 294 (AB294) の吸着について研究した¹⁾。

活性ベントナイトへの AR57 および AB294 の吸着量(残液定量による測定)は pH が減少するとともに増加した(図1)。Özcan らは強い酸性の pH では吸着媒の正に帯電した表面と、アニオン染料である酸性染料との間に著しく大きい静電的引力が生じて吸着量が增大する一方、系の pH が増加すると吸着媒の表面が負に帯電し、アニオン染料との間に電気的反発が起こり、吸着量が減少すると考察している。

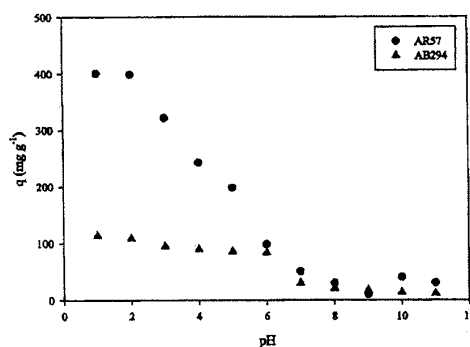


図1 活性ベントナイトへの AR57 および AB294 の吸着量と pH の影響 (25°C, 1 時間処理)¹⁾

また Özcan らはベントナイトをドデシルトリメチルアンモニウムブロミドで修飾し (DTMA-ベントナイト)、水溶液中から C.I. Acid Blue 193 (AB193) を吸着する研究も行い、Na-ベントナイトとの比較実験をした。²⁾

この実験においても pH が減少すると吸着量

は増加しており (図2), 酸性条件では粘土層表面がプロトン和して, 粘土鉱物の層間イオンとアニオン染料との間に静電的引力が起こり吸着量は大きくなる, 逆に pH が増加すると染料との間に電氣的反発が起こり, 吸着量が減少すると考察している。

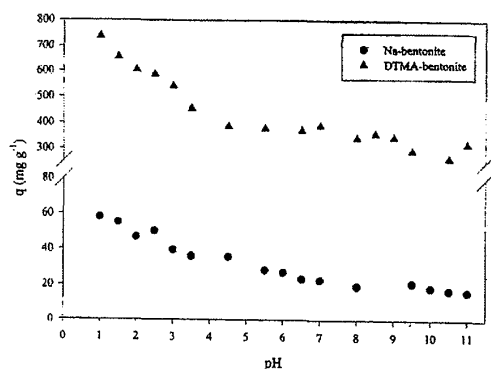


図2 Na-ベントナイトおよびDTMA-ベントナイトへの AB193 の吸着における pH の影響 (20°C, 1 時間処理) ²⁾

筆者らも粘土鉱物の一種である合成タルクを用いて, 酸性染料 C.I Acid Orange 7 の水溶液中からの除去実験を行った結果, 中性条件では吸着が生ずる一方, 酸性条件では別の機構により著しく高い除去効果が得られることを明らかにしている ⁵⁾。

3. フェノール類の処理

Banat らはベントナイトへのフェノールの吸着は pH が増加するにつれて減少するが, これは pH 増加により解離したフェノールイオンの割合が増加し, 負電荷を持つ粘土鉱物との間に反発力がおこることに起因すると考察している ⁶⁾。また吸着媒, 吸着質, 吸着質の溶媒との関係についても触れており, 吸着媒と吸着質の溶媒との親和力が強い場合, 吸着質は吸着媒に吸着されにくくなると考えている。

福西は合成サポナイトと硫酸第一鉄および硫酸第二鉄から疎水化磁性粘土を生成し, 環境ホルモン物質であるビスフェノール-A (BPA) やノニルフェノール (NP) などの吸着および磁気分離についての研究を行った ⁷⁾。その結果, 疎水化磁性粘土の吸着能力は BPA に対しては低い, NP に対しては効果的な吸着を示し, 疎水化磁性粘土には選択的吸着性があること, 長鎖アルキル基のアンモニウムイオンで修飾

した疎水化磁性粘土は活性炭に匹敵する吸着能力を示すことを明らかにしている。

また Nagasaki らは Na-モンモリロナイトへのノニルフェノール (NP) の吸着について研究し, 吸着の前後で Na-モンモリロナイトの層間隔が変化していないことから, NP は Na-モンモリロナイトの外側表面に吸着したことを報告している ⁸⁾。また吸着量はイオン強度が低い領域ではイオン強度増加とともに減少して, 最小値に達し, その後イオン強度とともに増加している ⁸⁾。

4. おわりに

粘土鉱物による染料類の除去は, それぞれによって吸着機構が異なることが示唆される。粘土鉱物は吸着処理後焼却することによって吸着質が分解するので, 粘土鉱物は再利用することができる。したがって粘土鉱物は溶液条件を選択することによって廃水処理への応用が可能である。

引用文献

- 1) A. Safa Özcan and Adnan Özcan, *Journal of Colloid and Interface Science*, **276**, 39-46 (2004)
- 2) A. Safa Özcan, Bilge Erdem, Adnan Özcan, *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**, 44-54 (2004)
- 3) 福西興至, 繊維・高分子機能加工第 120 委員会年次報告, **46**, 46-49 (1995)
- 4) 福西興至, 繊維・高分子機能加工第 120 委員会年次報告, **49**, 20-23 (1998)
- 5) 稲垣香那, 駒城素子, 佐藤悌治, 平成 18 年度繊維学会春季年次大会予稿集, **61**(1), 257, (2006)
- 6) F.A.Banat, B.Al-Bashir, S. Al-Asheh, O.Hayajneh, *Environmental Pollution*, **107**, 391-398 (2000)
- 7) 福西興至, 繊維・高分子機能加工第 120 委員会年次報告, **54**, 82-85 (2003)
- 8) Shinya Nagasaki, Yuriko Nakagawa, Satoru Tanaka, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect*, **230**, 131-139 (2003)