

染色加工排水処理に関する研究 (第4報)

井上吉教・道明美保子・渡辺美加・清水慶昭

Studies on the Treatment of Dyeing Wastes (Part 4)

Yoshinori INOUE, Mihoko DOHMYO, Mika WATANABE
and Yoshiaki SHIMIZU

昭和60年3月15日

滋賀県立短期大学学術雑誌第27号抜刷

染色加工排水処理に関する研究 (第4報)

井上吉教・道明美保子・渡辺美加・清水慶昭

Studies on the Treatment of Dyeing Wastes (Part 4)

Yoshinori INOUE, Mihoko DOHMYO, Mika WATANABE

and Yoshiaki SHIMIZU

(Aug. 11, 1984 受理)

1. ま え が き

前報¹⁾では、架橋剤としてTAICを用いて、キトサンまたは部分加水分解キチン (Ni)h との反応を試みたが、TAICはこれらと反応していないことが明らかになった。

これに対し、TAFとセルロースから合成した吸着剤は酸性染料²⁾、反応染料³⁾あるいはアニオン活性剤³⁾をよく吸着する。しかし、TAFは高価であるので、それに代わる架橋剤を見出す必要がある。

キトサンは多くのアミノ基を含有しているため、酸性領域では水に溶解し易い高分子であるが、これをTAFと反応させることで不溶化すると共に、反応したTAF部分が新たな吸着の活性点になるとすれば、優れた吸着剤が合成できるのではないかと考えられる。

このため本報は、TAFを架橋剤としてキトサンあるいは(Ni)hとの反応を試み、得られた生成物について酸性染料C.I. Acid Orange 7に対する吸着力を調べた。

2. 実 験

2.1 試 料

架橋剤として用いた大東化学製1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン(以後、TAFと略称する)はこれまで^{2,3)}用いてきたものと同じである。

原料としてのキチン(半井化学)とキトサン(東京化成)は市販品を、染料C.I. Acid Orange 7 (Merck) (OR IIと略称する)も市販品をそのまま用いた。

2.2 高分子吸着剤の合成

A TN

キトサン0.5gとTAF0.25gをpH 10.6の緩衝溶液25mlに懸濁させ、100°Cにて2hr加熱した。反応後、冷却し、内容を塩酸で中和した。沈殿を汙別し、充分に水洗した。得られた反応物はこれを充分に乾燥した。粉碎試料(48-145メッシュのもの)を吸着実験

に供した。

なお、キトサンは京都工芸繊維大学工芸学部木村研究室から供与されたものと、市販品の2種を用いた。

B T(Ni)h

30%水酸化ナトリウムで処理して、部分加水分解したキチン(Ni)h(加水分解度=59.7%)0.50gとTAF0.25gをpH 10.5の緩衝溶液25mlに懸濁させ、2hr煮沸した。以後の処理はTNの場合と同様である。

2.3 吸着実験

吸着剤約0.3gを精秤し、カラムにつめ、流動法によって吸着実験を行った。詳細は既報²⁾の通りである。

3. TAFと部分加水分解キチンの反応の確認

吸着実験を行うに先立ち、架橋剤TAFと原料(Ni)hとが反応しているかどうかを確認した。ただし、TAFとキトサンの反応の場合には、反応物を濃塩酸中、室温で長時間処理しても溶解しなかったため、反応を確認できなかった。

TAFと部分加水分解キチンの反応物0.1gを濃塩酸10ml中に入れ、48hr室温で攪拌下に処理した。処理後汙過し、汙液を濃縮乾固した。残渣をごく少量の水に溶解し、ペーパークロマトグラフィー分析した。展開剤としてn-ブタノール/酢酸/水(4/1/5, 上層)を、検出試薬としては0.1%過マンガン酸カリウム(2%炭酸ナトリウムを含む)溶液を用いた。数時間展開後のペーパークロマトグラムをFig. 1に示した。

D-グルコサミン(塩酸塩)のRf値は0.25である。(Ni)hを塩酸で加水分解したものを、ペーパークロマトグラフィーにかけると、Rf値0.25のスポットが現われ、これは明らかにD-グルコサミンである。これに対して、T(Ni)hの加水分解物の場合にはRf値=0のスポットが見られる。すなわち、(Ni)hの場合とは加水分解挙動が大きく異なり、このことはTAFと

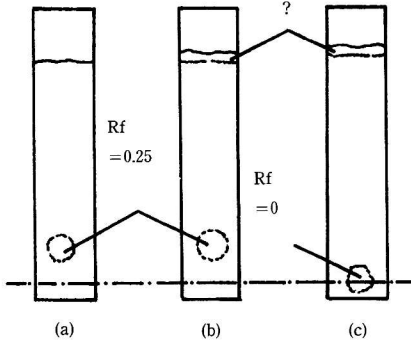


Fig. 1 Paperchromatograms of the hydrolyzed chitin (b) and T(Ni)h (c) hydrolyzed by hydrochloric acid, and that of D-glucosamin (a).

(Ni)hが反応していることを示すものと考えられる。なお、Rf値=0のスポットは、TAFと(Ni)hの反応生成物の加水分解途上のオリゴ体と推定される。

4. 実験結果と考察

4.1 TAFの自己重合体に対するC.I. Acid Orange 7の吸着性

T(Ni)hを合成したときと同様な条件で処理したとき生じたTAFの自己重合体はOR II溶液 (pH 5, 100 ppm) を通入したとき、染料を全く吸着しなかった。セルロースを原料とするT系吸着剤が、このような条件でOR IIをよく吸着するので²⁾、結局これは染料が重合体中へ浸入できないためと考えられる。

4.2 TNに対するC.I. Acid Orange 7の吸着

TNに対するOR IIの吸着を、流動法により調べた結果をFig. 2に示した。

Fig. 2より、原料キトサンの種類が異なると、合成された吸着剤TNの吸着力に若干の差異を生ずることがわかる。キトサン製造の際の原料の違い、キチン中のアセチルアミノ基の加水分解度の違い、あるいはキトサンそのものの物理構造の違いなどがその原因として考えられる。

一般に、吸着剤の実用上の目安は破過点(吸着率90%)におけるVRB(通液倍量, ml/BV)が400以上のもので示されているので、TNはこのラインぎりぎりのところにあるということになる。しかしながら、この系の吸着剤の吸着性には大きなpH依存性が見られ

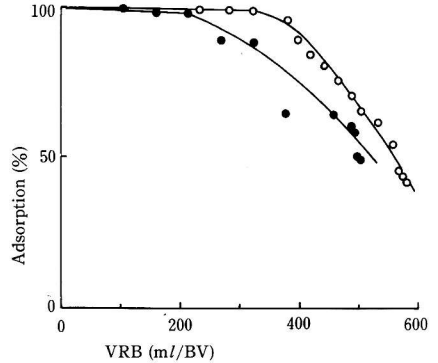


Fig. 2 Adsorption of C.I. Acid Orange 7 (pH5, 100ppm) on the adsorbent, TN.
○ : TN synthesized using chitosan provided kindly from Dr. M. Kimura (Kyoto Technical University). SV = 27.8ml/BV·hr
● : TN synthesized using commercial chitosan. SV = 31.2 ml/BV·hr

る。すなわち、低pHほど吸着性は良いので、OR II溶液のpHをより低くすれば、TNは実用に供するに十分な吸着力を発揮するものと思われる。

4.3 T(Ni)hのC.I. Acid Orange 7に対する吸着力

T(Ni)hのOR IIに対する吸着力を、流動法により調べた結果をFig. 3に示した。

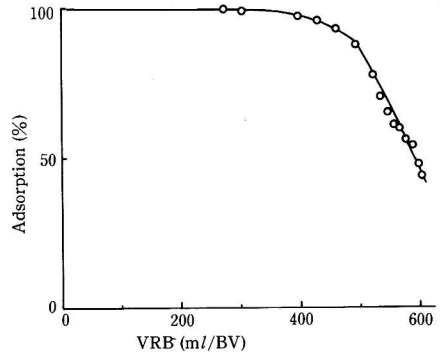


Fig. 3 Adsorption of C.I. Acid Orange 7 (pH5, 100 ppm) on the adsorbent, T(Ni)h.
SV = 40.3ml/BV·hr

この結果から、T(Ni)hのOR IIに対する吸着力は非常に大きく、他のT系吸着剤のそれ²⁾に匹敵するこ

とがわかる。

アミノ基含有量の多いキトサンを原料とする TN のほうが (Fig. 2), アミノ基含有量の少ない (Ni)h を原料とする T(Ni)h よりも OR II に対する吸着力が小さい結果となっている (Fig. 3)。キトサンならびに (Ni)h の原料キチンの出所が異なり, また, TAF の反応部位や反応率が明らかでないので, このことについての考察は避けることにする。

4.4 再生回数と脱色効果

OR II を吸着させた後, 10% 水酸化ナトリウム水溶液にて脱着再生した T(Ni)h について, OR II (pH 6, 100 ppm) の吸着実験を行った。つぎに OR II を吸着後の再生 T(Ni)h について, 水酸化ナトリウム水溶液によりもう一度再生し, OR II の吸着実験を行った。得られた結果を Fig. 4 に示した。

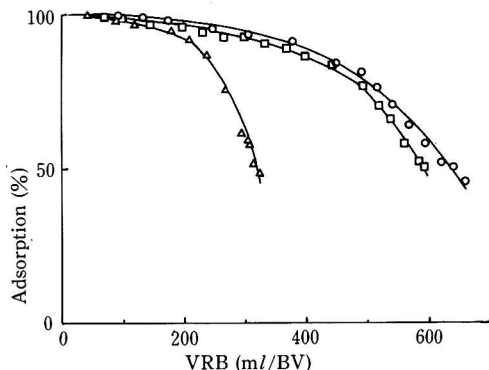


Fig. 4 Adsorption of C.I. Acid Orange 7 (pH 5, 100 ppm) on the adsorbent, T(Ni)h regenerated by 10% aqueous solution of sodium hydroxide.

△ : first adsorption, ○ : second adsorption, □ : third adsorption

T(Ni)h は 1 回目の再生によって, 著しく吸着力が増大した。これは T(Ni)h が再生プロセスやつぎの吸着実験までの経過のなかで, 充分に膨潤するからと考えられる。

また, 再生を 2 回行っても T(Ni)h の吸着力はほとんど変わらない。このことは, この吸着剤が再生を行うことにより, 何回かの使用が可能であることを示すものである。

4.5 反応部位と吸着座席

TAF がキトサンおよび (Ni)h 中のアミノ基と反応しているのか, それとも水酸基と反応しているのか, あるいはそれらの両方の官能基と反応しているのかということは明らかにしていない。しかし, (Ni)h だけでも OR II に対して吸着性を示すので¹⁾, 遊離のアミノ基が主たる吸着座席となっていることは疑いのないことである。

5. ま と め

TAF を架橋剤とし, キトサンならびに部分加水分解キチン (Ni)h を原料とする吸着剤 TN, T(Ni)h を合成し, それらに対する酸性染料 C.I. Acid Orange 7 (OR II) の吸着性を調べた。

得られた吸着剤は OR II に対してかなりの強い吸着力を示した。しかし, 当初に目論んだほどのきわだった吸着力は示さなかった。この理由は, TAF のキトサンや (Ni)h に対する反応率が低いか, あるいは反応するとき, 一部がそれら原料分子中のアミノ基と反応するため (TAF はナイロンとも反応する²⁾) ではないかと推定される。

しかし, T(Ni)h についての再生-吸着実験の結果から推定すると, これらの吸着剤は吸着後, 再生を行うことにより, 何回か使用が可能であると考えられる。

文 献

- 1) 井上吉教・大久保球子・渡辺美加・清水慶昭: 滋短大誌, 25 (1984), 6-11.
- 2) 清水慶昭・岡野則男・杉江一男・木村光雄: 滋短大誌, 21 (1980), 1-5.
- 3) 清水慶昭・福島靖子・山田隆子・木村光雄: 滋短大誌, 23 (1982), 10-14.
- 4) 井上ら: 未発表

Summary

Adsorptions of C.I. Acid Orange 7 (OR II) were examined on the adsorbents, TN and T(Ni)h synthesized from TAF (crosslinking agent) and chitosan or hydrolyzed chitin, respectively.

TN and T(Ni)h gave considerable strong adsorptions for OR II. However, those were lower than anticipated. This seems because TAF reacted a little chitosan and (Ni)h, and also reacted partly with the amino group in the molecule of these materials.

It is presumed from the result concerning adsorption of OR II on T(Ni)h regenerated that two adsorbents could use many times repeatedly.