廃棄天然繊維を利用した吸着剤の開発

鮎澤　信家・金丸　勝彦

Development of New Adsorbents from Natural Waste Fibers

Nobuie AYUZAWA and Katsuhiko KANEMARU

要　約

廃棄綿繊維を500，600，700℃で炭化し，飽和塩化亜鉛水溶液で賦活化して製造した活性炭を水洗浄排水中の界面活性剤の吸着処理剤として再利用するための検討をした．その結果，各廃繊維系活性炭とも，市販活性炭に比べ，比表面積は1600㎡/g以上とより大きく，平均細孔半径は同等であることことが確認された．また，これらによる陰イオン，陽イオン系界面活性剤の吸着速度は速く，両者の平衡吸着量は，溶液のpHによって多少ことなるが，中性付近で400mg/g以上となった．さらに，両界面活性剤の吸着等温線は上に凸の曲線となりラングミュア式によく一致した．このとき，算出した500，600，700℃熱処理活性炭による陰イオン系界面活性剤の飽和吸着量は，それぞれ670，625，500mg/gであり，陽イオン系界面活性剤の場合は，それぞれ710，670，590mg/gであった．

Summary

New activated carbons have been produced by the heat treatment of waste cotton fibers, followed by the activation in saturated zinc chloride aqueous solution. We have investigated the produced activated carbons as an adsorbent of surface active agents in wastewater.

It was found that the average pore diameters of the produced activated carbons are almost equal the those of commercial ones, but the specific surface areas of the formers are larger than the value of 1600㎡/g.

The produced ones showed rapid removal behavior within an hour for both anion-and cation-surface activated agents in wastewater, and the removal amounts of the both agents by them were more than 400mg/g in the neighborhood of pH 7.0 in solution.

Adsorption isotherms of the both surface active agents by them agreed with Langmuir type equation.

Adsorbed saturation amounts of the anion surface active agents by the produced activated carbons heat treated at 500,600,and 700(℃) are 670,625, and 500(mg/g), respectively,and the those of the cation surface active agents are 710,670,and 5 90(mg/g),respectively,in the same heat treatment conditions.

1. はじめに

精密部品，電子部品等の表面処理における洗浄剤として，有機塩素系洗浄剤に代わり，主にアニオン系，カチオン系等の界面活性剤を含んだ水系が用いられている[1)2)]．しかしながら，これらの界面活性剤はBOD，CODとしての規制物質ばかりでなく，さまざまな水質基準によって規制されている．そのため排出水は，定められた水質基準に合致するように処理しなければならない．一方，山梨県内の繊維関係の業界から出される廃繊維は，年間 29トンにも達し，廃棄物処理の観点からも問題である．そこで本研究では，全廃棄天然繊維の18％を占める綿繊維を炭化，賦活化し，活性炭を作製した．そして，これを界面活性剤含有排水の吸着除去剤として再利用するための検討をした．

2. 実験方法

活性炭の製造方法：綿繊維を精錬した後，濃塩酸5㎤/水1000㎤添加した10倍量（容量比）の塩化亜鉛水溶液（比重1.8）に24時間浸漬し，吸引ロートを用いてろ過した．次に，これの130gを磁性皿に入れ，酸素の供給を少なくするために磁性皿で覆い，電気炉で500，600，700℃の各温度で1時間熱処理して活性炭を製造した．作製した活性炭は自動乳鉢（日陶科学㈱製ANM-1000型）で粉砕し，シリカゲルの入ったデシケータ中に保存して実験に供した．これらの廃繊維系活性炭は，ポロシメター（ユアサアイオニクス製オートスキャン60型）を用いて平均細孔半径，全細孔容積，BET比表面積を測定した．

吸着実験方法：吸着実験に用いた界面活性剤は，図1に示したように，組成の明らかなn- ドデシルベンゼンスル

ホン酸ナトリウム（和光純薬工業㈱製アニオン系界面活性剤，以下SDBSと略す），テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド2水和物（和光純薬工業㈱製カチオン系界面活性剤，以下TDBACと略す）である．これらをそれぞれ10.0 g，11.0 g秤取り，SDBS，TDBACとして10.0 g/1000cm^{3}の試験液を作製した．両界面活性剤の吸着速度は，上記試験液を200cm^{3}のメスフラスコに，それぞれ100cm^{3}分取し，蒸留水で200cm^{3}とした後，これらに廃繊維系活性炭を1.0 g添加し，撹拌しながら反応させ，一定時間ごとに5cm^{3}分取し，ろ過後，ろ液を滴定して測定を行った．また，両界面活性剤の吸着等温線は，それぞれの10.0 g/1000cm^{3}試験液を広口の100cm^{3}メスフラスコに5cm^3，10cm^3，15cm^3，20cm^3，25cm^{3}ずつ分取し，蒸留水で100cm^{3}とした後，これに廃繊維系活性炭を0.2 g添加し，2時間撹拌しながら反応させ，ろ過した後，ろ液を摘定して測定を行った．

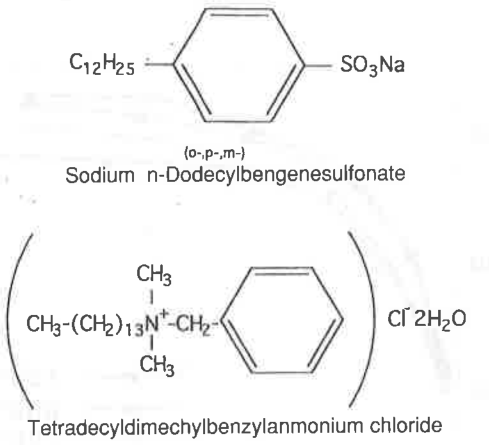

Fig.1　Chemical formula of SDBS and TDBAC

界面活性剤の分析方法：検量線の作成について，まずSDBS，TDBACの1.0 g，1.1 gを1000cm^{3}のメスフラスコに正確に秤取り，1.0 g/1000cm^3，の標準溶液を作製した．SDBSの分析は，300cm^{3}の活栓付き三角フラスコにSDBS標準溶液を5.0cm^3，10.0cm^3，15.0cm^3，20.0cm^{3}ずつ正確に分取し，蒸留水で100cm^{3}とした後，0.1w/v％ブロムフェノールブルー（JISK 8842特級　BPB）アルコール溶液を0.5cm^{3}添加して，呈色する紫色をTDBAC標準溶液で淡青色となるまで滴定し[3]，その変色点によって定量して検量線を作成した．同様に，TDBACの分析は，淡青色を呈するTDBAC標準溶液をSDBS標準溶液で淡緑色となるまで滴定し[3]，その変色点によって定量して検量線を作製した．図2に示したように両者の検量線は直線上で一致した．

試験液の分析について，各実験における液の5.0cm^{3}を活栓付き三角フラスコに分取し，蒸留水で100cm^{3}とした後，検量線の作成方法と同様にして，SDBS，TDBACを検量線法によって定量した．

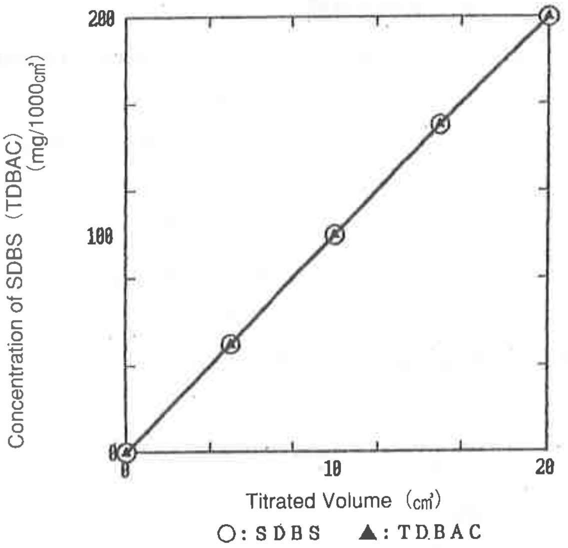

Fig.2　Analytical calibration curve of SDBS and TDBAS

3. 結果および考察

3―1　廃繊維系活性炭の物性

作製した廃繊維系活性炭の物性は表1のとおりである．

Table 1　Physical properties of various activated carbons

	500℃	600℃	700℃	commercial one
Surface area	1750.6m^2／g	1618.4m^2／g	1618.2m^2／g	1558.7m^2／g
Total pore volume	1.78cm^3／g	1.67cm^3／g	1.38cm^3／g	1.57cm^3／g
Average pore radius	2.03nm	2.06nm	1.71nm	2.01nm
Particle density	1.88 g／cm^3	2.21 g／cm^3	2.13 g／cm^3	―

表1から明らかなように吸着剤として重要な要素の一つである比表面積は，500℃で熱処理したものが1750.6㎡/gと最も大きく，600，700℃で熱処理した両者はほとんど等しくて，それぞれ1618.4㎡/g，1618.2㎡/gであった．これらは比較のために表示した市販の試薬活性炭（和光純薬工業㈱製）の比表面積よりも大きいことが明らかである．また平均細孔半径は，500，600℃での熱処理品および市販活性炭とも2nm付近でほとんど等しいが，700℃での熱処理品は1.7nmであり，これらより小さいことが判明した．

さらに全細孔容積も熱処理温度でことなり，大きさの順序は，500℃＞600℃＞市販品＞70 0℃であった．これらの物性値は，作製した廃繊維系活性炭が，界面活性剤の吸着剤として利用可能であることを示唆するものである．

3—2　廃繊維系活性炭でのSDBS，TDBACの吸着平衡到達時間

まず初めに，各廃繊維系活性炭によるSDBS，TDBAC吸着において反応させる時間を決定することにした．図3は，500℃で熱処理して得た活性炭によるSDBS，TDBACの吸着挙動の経時変化を示したものである．図から明らかなように，15分までは両者とも急激に液中濃度が減少しているが，その後緩やかになって，60分で平衡に達した．そこで今後の実験では，余裕をみて，各廃繊維系活性炭によるSDBS，TDBACの吸着反応時間を120分とした．

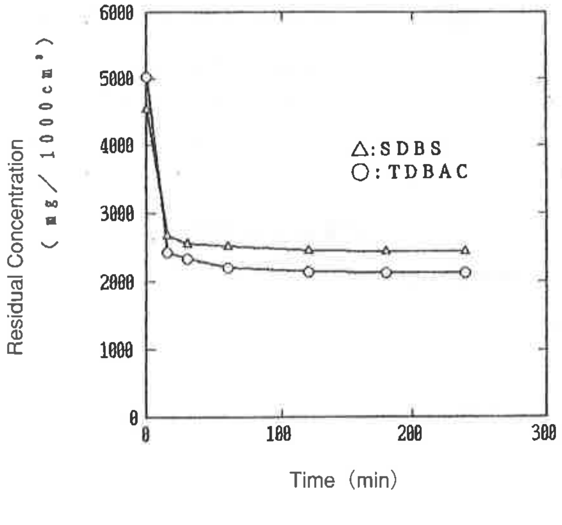

Fig.3　Ralationship between adsorbed amount and time

3—3　廃繊維系活性炭でのSDBS，TDBACの吸着等温線

図4，5に各廃繊維系活性炭によるSDBS，TDBACの吸着等温線を示した．両者とも平衡濃度の増加にともない平衡吸着量が増加している．すなわち，これらの吸着等温線は上に凸の曲線となっていて，平衡濃度が小さいとき両者の吸着性は強いことが明らかである．また SDBS，TDBAC

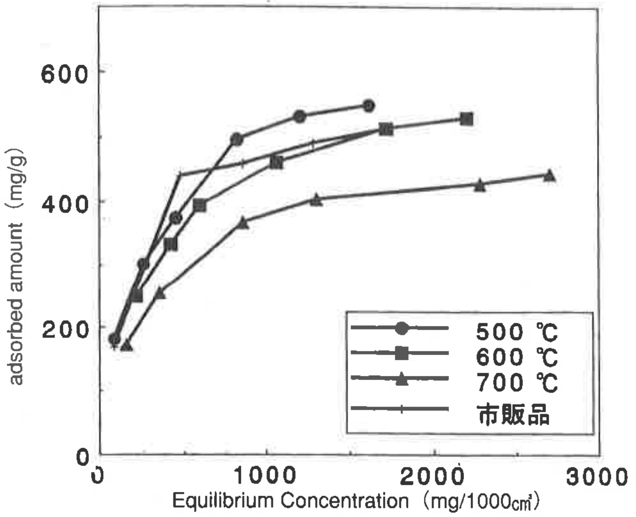

Fig.4　Adsorption isoterm of SDBS at 25℃

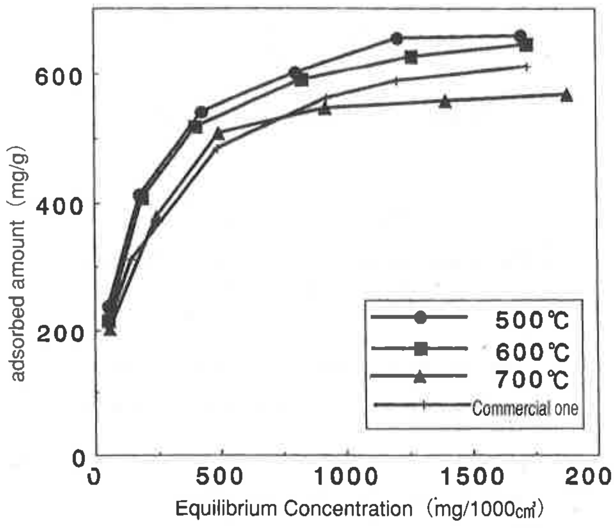

Fig.5　Adsorption isoterm of TDBAC at 25℃

とも平衡濃度の小さい領域（200mg/1000cm³以下）では，各廃繊維系活性炭による平衡吸着量の差は見られない．しかし，両者の平衡吸着量は，平衡濃度がより大きい領域になると500℃＞600℃≧市販品＞700℃の順であった．

このような結果は，3—1で示した各廃繊維系活性炭の比表面積の大きさと必ずしも一致せず，界面活性剤のように比較的大きな分子の吸着では，細孔半径の大きさがかなり関わりを持つことが明らかである．また，500℃で熱処理して得た廃繊維系活性炭は，界面活性剤の吸着性に優れ，且つ活性炭製造時における熱エネルギーの節約が図れるため，吸着剤として経済的にも有利である．

3—4　廃繊維系活性炭でのSDBS，TDBACの吸着機構

各種の活性炭によるSDBSならびにTDBACの吸着は，図

3で見てきたように速い反応であること，また図4，5の吸着等温線に見られたような吸着特性を有することから，次式に示したラングミュア式[4]を適用して検討することにした．

$$C^*/q^* = C^*/q + 1/K \cdot q$$

ここでC^*＝平衡濃度，q^*＝平衡吸着量，

q＝飽和吸着量，K＝定数

その結果，図6，7に示したような直線が得られ，各廃繊維系活性炭によるSDBSならびにTDBACの吸着は，ラングミュア型であることが明らかになった．また，両図を基にして得た各廃繊維系活性炭によるSDBS，TDBACの飽和吸着量，ならびに定数K値は表2のとおりであった．従ってこれらの値を用いることにより，SDBS，TDBACの含有排水の処理条件が決定できることになる．

さらに，図8から明らかなように，SDBS，TDBACの平衡吸着量は，溶液のpH値によって異なる．すなわちSDBSの場合，pH値の増加にともない平衡吸着量は減少するが，TDBACでは，逆にpH値の増加にともない平衡吸着量が増加している．

この結果は，図9に示したように活性炭のゼータ電位が酸性側で正電位を，塩基性側では負電位を示すことによって説明される．すなわち，図1に示したSDBCは，水溶液中で陰イオンとなること，同様にTDBACは，陽イオンとなることから，酸性溶液中では，SDBSを，アルカリ性側では，TDBACをより多く吸着除去することになる．一般に，排水中には，両イオン系の界面活性剤が混在している場合が多い．しかしながら，図8で明らかなように，中性付近でも両界面活性剤は，廃繊維系活性炭によって

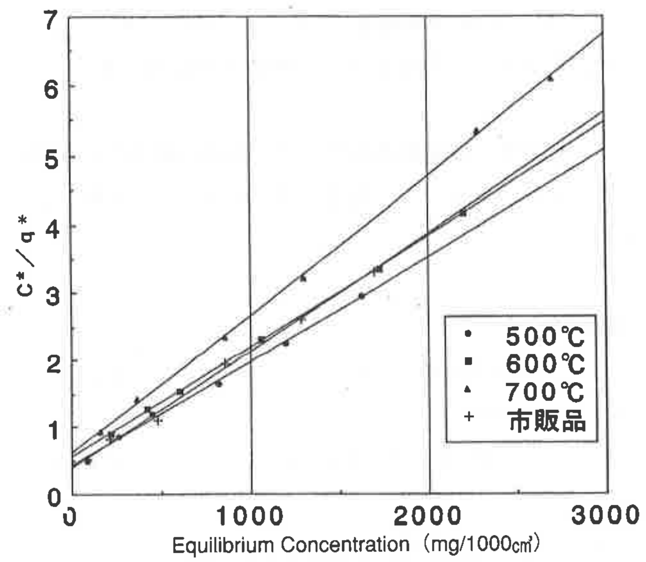

Fig.6　Langmuir plots of SDBS

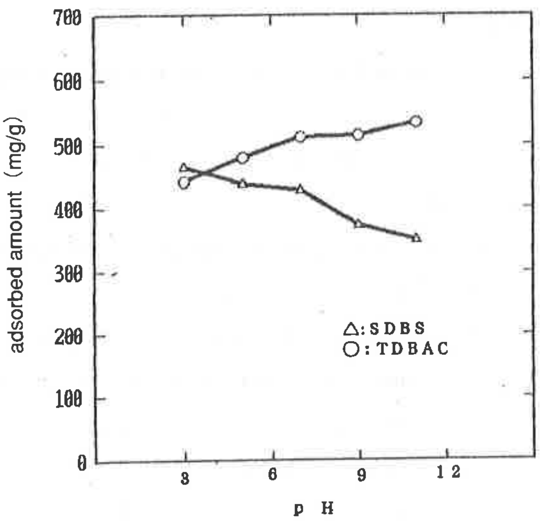

Fig.8　Effect of pH on adsorption for SDBS and TDBAC

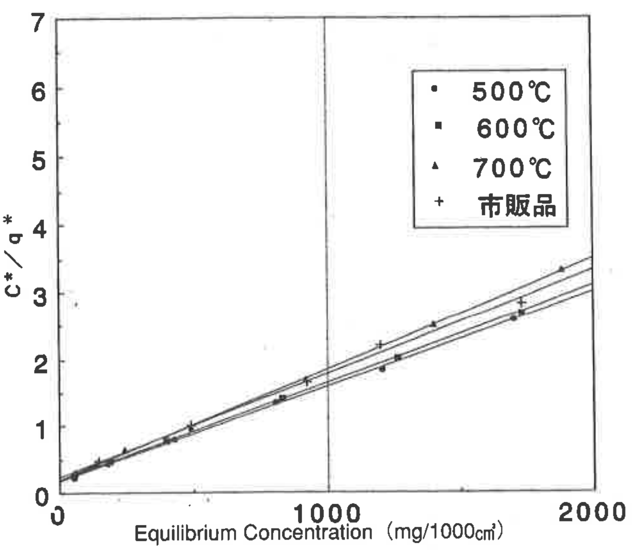

Fig.7　Langmuir plots of TDBAC

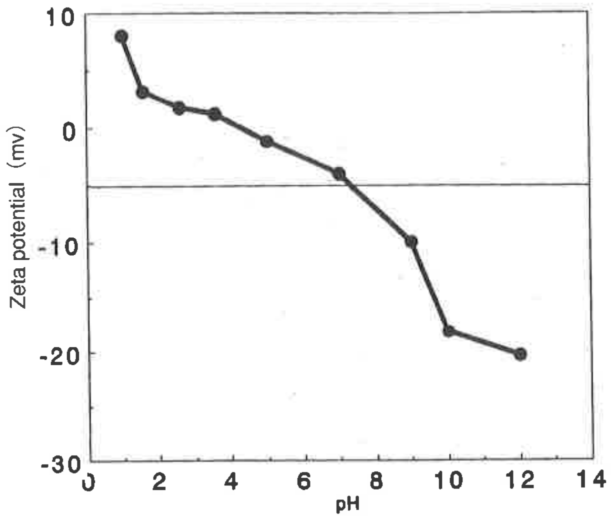

Fig.9　Effect of pH on Zeta potential

Table 2　Adsorbed saturation amounts and Langmuir constant(K) of SDBS and TDBAC for various activated carbons

	500℃		600℃		700℃		commercial one	
	SDBS	TDBAC	SDBS	TDBAC	SDBS	TDBAC	SDBS	TDBAC
Adsorbed saturation amounts mg/g	666.7	714.3	625.0	666.7	500.0	588.2	588.2	625.0
Value of K ×10^{-3}	3.55	8.91	2.93	7.81	3.25	8.76	4.53	6.93

400mg/g以上吸着除去されることから混合排水系においても十分処理可能であると考えられる．

4. おわりに

廃棄天然繊維（綿糸）を炭化，賦活化して製造した活性炭（500，600，700℃の各温度で熱処理）を界面活性剤含有排水の吸着処理剤として再利用するための検討をした．

その結果は以下のとおりであった．

(1)　得られた廃繊維系活性炭は，比表面積が，1600㎡/g以上と，市販品（試薬活性炭）より大きいこと，また平均細孔半径は，ほぼ同様であることが確認された．

(2)　各種廃繊維系活性炭による陰イオン系界面活性剤(SDBS)，陽イオン系界面活性剤（TDBAC）の吸着速度は速く，60分程で平衡に達することが明らかにされた．

(3)　SDBS，TDBACの平衡吸着量は，溶液のpHによって影響される．SDBSの場合，pHの増加にともない平衡吸着量が減少する．TDBACでは，逆にpHの増加にともない増加した．この結果は，廃繊維系活性炭のゼータ電位が，酸性領域では，正電位を，塩基性領域で負電位を示すことによって説明された．

(4)　SDBS，TDBACの平衡吸着量は，平衡濃度の増加にともない増加し，ラングミュア式に一致した．

(5)　ラングミュア式を適用して求めた，500，600，700℃熱処理廃繊維系活性炭の飽和吸着量は，SDBSの場合，それぞれ，670，625，500mg/gであり，TDBACでは，それぞれ，710，670，590mg/gとなることが確認された．また，市販品の両者の飽和吸着量は，590，625 mg/gであった．

以上の結果，廃繊維系活性炭は，水洗浄排水中の界面活性剤の吸着除去剤として利用可能であることから明らかである．

参考文献

1）オゾン層保護対策産業協議会「めっき業界における環境保全対策」p9～15（1993）

2）オゾン層保護対策産業協議会「脱フロン・エタン対策」p1～4（1993）

3）堀口博　新界面活性剤，三共出版　p741（1981）

4）竹内擁，川井利長，越智健二，佐藤忠正　解説化学工学　p190（1991）