

GFRP を再利用した多孔質セラミックスの染料吸着材としての利用 (染料水溶液の pH 調整による酸性染料及び直接染料の吸着)

鹿児島工業高等専門学校 (正) ○安井 賢太郎, 宮崎大学大学院 宮川 侑子, 宮崎大学 木之下 広幸

1. はじめに

使用済みのガラス繊維強化プラスチック (GFRP) は、既存のプラスチックリサイクル技術¹⁾を用いて再利用することが難しく、その多くが埋立て処分されている。そのため、将来の埋立地からの浸出液による汚染やガラス繊維の粉塵化による健康被害が懸念されており、廃 GFRP の再利用技術の開発が望まれている。著者らは、使用済みの GFRP を有効利用することを目的として、粉碎した GFRP を粘土と混合・焼成することで多孔質セラミックス (GFRP/clay セラミックス) を作製し、その高い気孔率と比表面積、及び粘土のイオン交換機能に着目して、染色廃水を浄化するための染料吸着材としての利用を検討している^{2),3)}。これまでの研究から、還元焼成した GFRP/clay セラミックスは塩基性染料であるメチレンブルー (MB) に対して高い吸着性能を有するが、酸性染料と直接染料の吸着性能は低い。これは、使用した粘土が陽イオン交換機能を持つからと考えられる。そこで本研究では、酸性染料及び直接染料の吸着を目的に、染料水溶液の初期 pH 値を調整して GFRP/clay セラミックスの吸着試験を行った結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 GFRP/clay セラミックス試料の作製

図-1 は染料吸着試験に用いた GFRP/clay セラミックスの作製方法を示す。本研究では、廃 GFRP の代替としてガラス繊維を質量で 40% 含むポリアミド樹脂 (三菱エンジニアリングプラスチック社製, レニー) を用いた。粘土には、クロライトを主要鉱物とする宮崎県産の緑泥石粘土を用いた。表-1 は GFRP と粘土の無機化学成分の組成を示す。表-2 はセラミックス試料の作製条件を示す。試料は、0.5 mm 以下に粉碎した GFRP を所定の混合比で粘土と混合し、1027 K で酸化或いは還元雰囲気中で焼成することで作製した^{2),3)}。表-3 は試料の見掛気孔率、比表面積及び炭素含有率を示す。

2.2 染料吸着試験

図-2 は染料吸着試験の概略を示す。染料には塩基性染料のメチレンブルー (MB, $C_{16}H_{18}N_3SCl$), 酸性染料のオレンジII ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$), 及び直接染料のコンゴレッド ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$) をそれぞれ用いた。試験は 0.5~1.0 mm

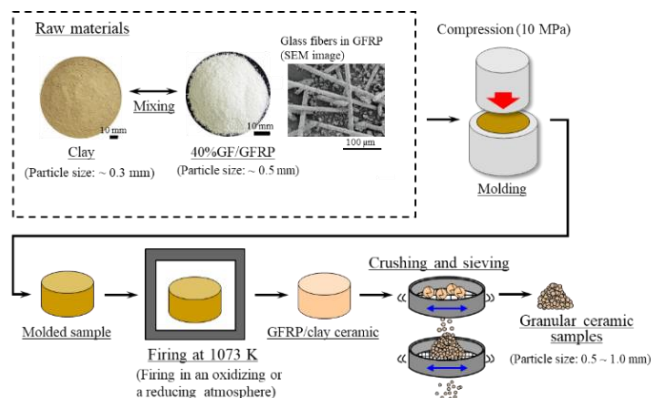


図-1 GFRP/clay セラミックス試料の作製方法

表-1 GFRP と粘土の無機化学成分の組成

Component	Raw materials	
	Clay	40% GF/GFRP
SiO ₂	65.8	54.9
Al ₂ O ₃	21.9	16.3
Fe ₂ O ₃	4.79	0.77
K ₂ O	3.37	0.15
MgO	1.67	-
CaO	1.31	26.7
TiO ₂	0.87	0.56
Others	0.29	0.62

表-2 GFRP/clay セラミックスの作製条件

No.	Samples	Mixing ratio of GFRP (mass %)	Firing conditions
1	Clay	0	Oxidatively fired at 1073 K
2	20% GFRP/clay	20	
3	40% GFRP/clay	40	
4	60% GFRP/clay	60	
5	20% GFRP/clay	20	Reductively fired at 1073 K
6	40% GFRP/clay	40	
7	60% GFRP/clay	60	

表-3 試料の見掛気孔率、比表面積及び炭素含有率

Samples		Apparent Porosity (%)	Specific Surface Area (m ² /g)	Carbon Content (%)
Oxidatively fired ceramics	Clay	31.9	11.0	0.06
	20% GFRP/clay	38.2	7.05	0.24
	40% GFRP/clay	52.7	5.74	0.25
	60% GFRP/clay	62.9	2.83	0.26
Reductively fired ceramics	20% GFRP/clay	43.1	14.9	0.85
	40% GFRP/clay	53.8	14.2	0.99
	60% GFRP/clay	66.2	11.3	1.12

キーワード 廃ガラス繊維強化プラスチック, リサイクル, 多孔質セラミックス, 染料吸着材

連絡先 〒899-5193 鹿児島県霧島市隼人町真孝 1460-1 鹿児島工業高等専門学校 TEL 0995-42-9121

のセラミックス試料 1 g を 1×10^{-4} mol/L 濃度の染料水溶液 50 mL に浸漬して攪拌した場合の、染料濃度の経時変化を測定することで行った。

染料濃度は、排水着色度計・色汚染度計（日本電色工業製，NDR-2000）を用いて、染料水溶液の吸光度を測定し、吸光度と染料水溶液の濃度の関係を表す検量線から求めた。また、水溶液中の水素イオン濃度指数を pH メータ（東亜ディーケーケー製，HM-25R）で測定した。なお、染料水溶液の pH は 2 mol/L 塩酸を滴下することで調整した。

3. 実験結果及び考察

図-3 は GFRP/clay セラミックスの MB 染料濃度の低減率（水溶液の pH の調整は無し）を示す。塩基性染料である MB 染料に対しては、還元焼成した GFRP/clay セラミックスは他よりも高い染料濃度低減率を示している。一方、オレンジII及びコンゴレッド染料については、水溶液の初期 pH を調整しない場合、染料濃度低減率はいずれも非常に低い結果であった。（紙面の都合でオレンジII及びコンゴレッド染料の結果は示していない）。還元焼成した GFRP/clay セラミックスの MB 染料吸着の主要因は、GFRP の炭化物及び GFRP に含まれているガラス繊維の染料吸着試験結果³⁾から、高い比表面積を持つ粘土組織であると考えられ、主に陽イオン交換によるものと推察される。本研究で GFRP/clay セラミックスの母材として使用した緑泥石粘土は、高い陽イオン交換容量を有している。また、セラミックス試料を含む水溶液がアルカリ性である場合、セラミックス表面は負に帯電されている。そのため、粘土組織がイオン交換によって染料水溶液から陽イオンを吸着することができる。このことが、GFRP/clay セラミックスが MB 染料をよく吸着し、オレンジII及びコンゴレッド染料をほとんど吸着しなかった理由と考えられる。

GFRP/clay セラミックスの表面電位は通常負に帯電しているが、染料水溶液の pH を酸性に調整することによって正の帯電に変えることができる。そして、セラミックスの表面が正に帯電すれば、陰イオンのオレンジII及びコンゴレッド染料を吸着することができるものと考えられる。

図-4 及び図-5 はそれぞれ、染料水溶液の初期 pH を調整した場合のオレンジII及びコンゴレッド染料の濃度低減率を示す。試料には、還元焼成した 20%GFRP/clay セラミックスを用いている。オレンジIIの場合、水溶液の初期 pH が 2 の時に GFRP/clay セラミックスに吸着されることがわかる。水溶液の初期 pH が 2 以下では、セラミックスの表面電位が正になるために、陰イオンを吸着したと考えられる。コンゴレッドの場合では、pH が 5 以下において GFRP/clay セラミックスはかなりの量のコンゴレッド染料を吸着した。なお、コンゴレッドの場合には水素結合も考えられるため、吸着のメカニズムについてはさらなる検討が必要である。

4. まとめ

染料水溶液を酸性に調整することで、GFRP/clay セラミックスがオレンジII及びコンゴレッド染料を吸着できることを確認した。

参考文献

- 1) Y. Yang, R. Boom, B. Irion, D. Van Heerden, P. Kuiper and H. De Wit, *Chemical Engineering and Processing*, 51, pp.53–68, 2012.
- 2) K. Yasui, K. Sasaki, N. Ikeda and H. Kinoshita, *Appl. Sci.*, 9, 1574, 2019.
- 3) H. Kinoshita, K. Sasaki, K. Yasui, Y. Miyakawa, T. Yuji, N. Misawa, and N. Mungkung, *Polymers*, 13 (18), 3172, 2021.

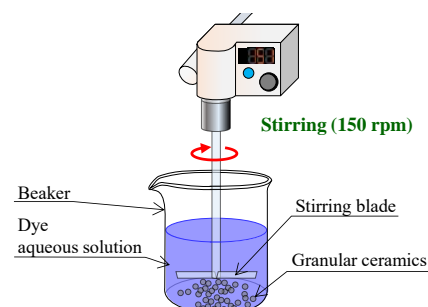


図-2 染料吸着試験の概略

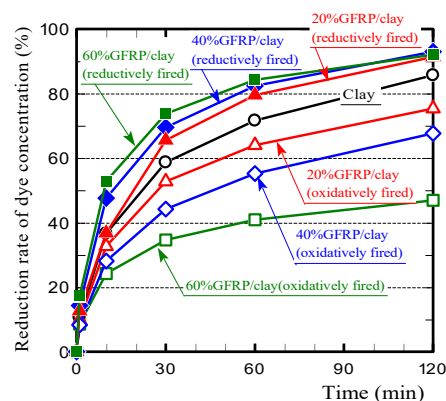


図-3 MB 染料濃度低減率 (pH 調整なし)

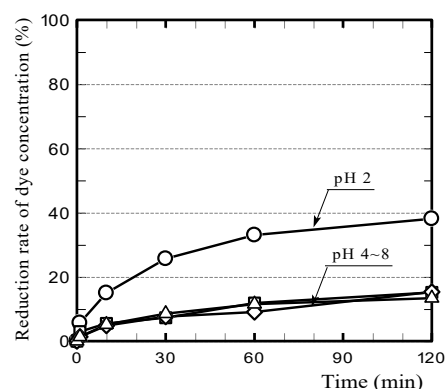


図-4 オレンジII水溶液の pH を調整した場合の濃度低減率

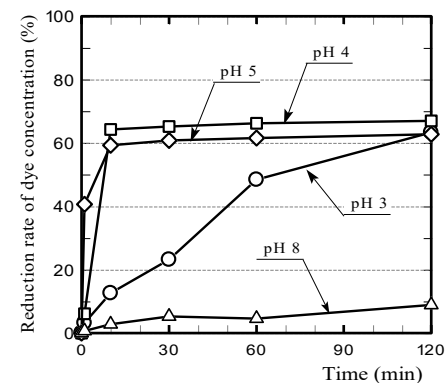


図-5 コンゴレッド水溶液の pH を調整した場合の濃度低減率