

廃繊維の再利用技術に関する研究 —化学改質による吸着素材の開発—

浅井弘義、三輪幸弘、片岡千乃

要 旨

羊毛を中心とした廃繊維を化学改質し、染色排水中の染料を吸着する素材に再利用する方法について検討した。

羊毛は還元剤THPCで処理することにより染料吸着性が向上する。還元した後、エポキシ樹脂で加工した吸着剤は、低温（30～50℃）で、酸性からアルカリ性までの広範囲のpHに適用できる性能が得られた。

綿はカチオン化処理やキトサン処理により、染料吸着は向上するが、羊毛より染料吸着能力は小さいことが分かった。

1. はじめに

製品の製造から廃棄に至るライフサイクルにおいて、環境に与える影響が注目され、社会問題としてクローズアップされてきている。ISO14000シリーズに代表される環境に関する国際的基準の実施に伴って、環境に対する意識が高まり、製品の製造過程や消費にともなって出てくる廃棄物の再利用法が各方面で検討されている。

繊維産業においても、繊維製品の製造工程中に出てくる廃繊維や使用済み製品の処理をどうするのか重要な課題で、環境に配慮した再利用法が求められている。

そこで、羊毛を中心とした廃繊維を排水中の染料吸着剤として利用するため、比較的簡単に行える薬剤による化学改質法を用い、吸着素材として活用する方法について検討した。

2. 試験方法

2.1 試料

梳毛メリヤス糸2/48、梳毛織物（経・緯：梳毛糸2/25、目付：282g/m²、3/3斜紋織）を用い、また、反毛のウェブを使用した。綿は20/1のガード糸と綿ウェブを用いた。

2.2 改質薬剤

アルカリ剤：水酸化ナトリウム（試薬特級）
アンモニア水（試薬特級）

酸化剤：DCCA（ハイライト6G：日産化学）

還元剤：PP-40（ビルゴンPP-40：ヒドロキシプロピルホスフィン：小泉化学）

THPC（テトラキスホスホニウムクロリド：東京化成工業）
亜ジチオン酸ナトリウム（ハイドロサルファイト：試薬特級）

カチオン化剤：カチオノンUK（一方社油脂工業）

エポキシ樹脂：デナコールEX-313（グリセロールポリグリシジルエーテル：ナガセ化成工業）

キトサン：脱アセチル化度80%、重合度約200（片倉チッカリン）

2. 3 改質加工使用機械

カラーベット及びミニカラー染色試験機、試験用バダー、試験用乾燥機及び蒸熱処理機

2. 4 評価方法

染料吸尽率：分光光度計で吸光度を測り、次式により求めた。

染料吸尽率＝初浴の吸光度－吸着後の吸光度÷初浴の吸光度×100

Lab：分光光度計（倉敷紡績製：カラー7）で測色して求めた。

2. 5 化学改質条件

薬剤による改質処理は表1の条件で行った。

2. 6 染料吸着試験の溶液条件

・強酸性

Kayanol Milling Blue GW 0.5g/l

ギ酸でpH3に調整

アルベガール A 0.2g/l

・酸性条件

Kayanol Milling Blue GW 0.5g/l

酢酸 0.5g/l (pH4.2)

アルベガール A 0.2g/l

・中性条件

Kayanol Milling Blue GW 0.5g/l

硫酸アンモニア 4g/l (pH6.8)

アルベガール A 0.2g/l

・アルカリ性条件

Kayanol Milling Blue GW 0.5g/l

炭酸ナトリウム 0.1g/l (pH8.5)

アルベガール A 0.2g/l

・分散染料

Kayalon Polyester Light Scarlet GS 200% 0.5g/l

分散剤 1g/l

酢酸でpH4に調整

吸着温度は30及び50℃、浴比は100:1で行った。

表1 使用薬剤と改質加工条件

薬 剤 名	温度 (℃)	時間 (分)	使 用 量	後 処 理
水酸化ナトリウム	50	10	0.5～4 g/l	水洗、酢酸中和
アンモニア水	50	30	0.5～4 %owf	水洗、酢酸中和
DCCA	30	30	4、6 %owf	脱塩素処理、水洗
PP-40	50	30	4～10%owf(第2リン酸ナトリウム使用)	水洗
THPC	50	30	1～6 %sol	水洗、過酸化水素処理
亜ジチオン酸ナトリウム	30	30	6.7～33.3g/l	水洗
カチオン化加工	80	30	5～80g/l(NaOH使用)	水洗
エポキシ樹脂加工			10～60%sol	絞り率75%、乾燥後100℃、30分スチーミング
キトサン加工			0.5%sol	絞り率75%、乾燥、130℃ヒートセット

3. 結果と考察

3. 1 羊毛の各薬剤による改質と染料吸着挙動の比較

梳毛糸を温度、処理時間を一定にし、アルカリ、還元剤及び酸化剤の使用量を変化させ、化学改質した羊毛の染料吸着効果を調べた。その結果を表2～7に示した。染料吸着試験は、薬剤処理の効果を比較するため、酸性染料が吸着しやすい強酸性（pH3）条件で行った。

表2 アンモニア水処理羊毛の染料吸着挙動

吸着時間 使用量	15分	30分	60分
未処理	2.8	3.9	5.0
0.5%	7.4	7.4	7.3
1%	6.5	7.3	7.6
2%	5.3	6.9	8.1
4%	5.8	6.3	8.6

* 処理条件 50℃、30分、浴比10：1

表3 水酸化ナトリウム処理羊毛の染料吸着挙動

吸着時間 使用量	15分	30分	60分
未処理	2.8	3.9	5.0
0.5 g / 1	9.2	11.5	22.4
1 g / 1	11.9	12.7	21.5
2 g / 1	17.3	22.5	30.3
4 g / 1	25.0	30.5	48.6

* 処理条件 50℃、10分、浴比10：1

表4 亜ジチオン酸ナトリウム処理羊毛の染料吸着挙動

吸着時間 使用量	15分	30分	60分
未処理	2.8	3.9	5.0
6.7 g / 1	9.2	9.3	15.5
13.3 g / 1	9.0	11.2	15.0
20.0 g / 1	8.9	12.5	15.5
33.3 g / 1	9.0	13.3	15.6

* 処理条件 70℃、30分、浴比10：1

表5 THPC処理羊毛の染料吸着挙動

吸着時間 使用量	15分	30分	60分
未処理	2.8	3.9	5.0
1%	11.6	15.4	25.1
2%	13.3	16.5	23.9
4%	14.1	21.1	32.5
6%	23.3	30.0	44.3

* 処理条件 50℃、30分、浴比10：1

表6 PP-40処理羊毛の染料吸着挙動

吸着時間 使用量	15分	30分	60分
未処理	2.8	3.9	5.0
4%	12.4	15.5	22.0
6%	15.8	22.4	30.7
8%	18.0	22.7	34.7
10%	23.3	31.2	44.0

* 処理条件 50℃、30分、浴比10：1

表7 DCCA処理羊毛の染料吸着挙動

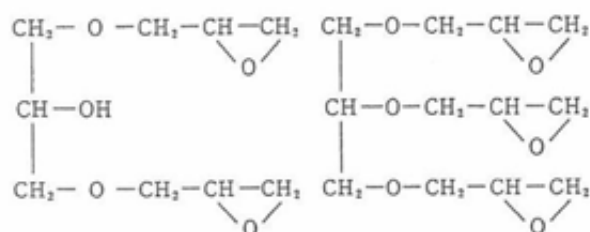
吸着時間 使用量	15分	30分	60分
未処理	2.8	3.9	5.0
4%	18.8	23.0	31.0
6%	27.3	34.4	42.4

* 処理条件 30℃、30分、浴比1：10

この結果、アンモニア水、亜ジチオン酸ナトリウムは使用量を増加させても、染料吸着率はあまり向上しなかったが、水酸化ナトリウム、THPC、PP-40及びDCCAは使用量を増すと、染料吸着率が向上することが分かった。

3. 2 羊毛のエポキシ樹脂、キトサン加工羊毛の染料吸着挙動

ここで使用したエポキシ樹脂及びキトサンの構造を図1に示す。エポキシ樹脂は絹や羊毛に加工すると染料吸着が向上することが報告されている。



エポキシ化合物

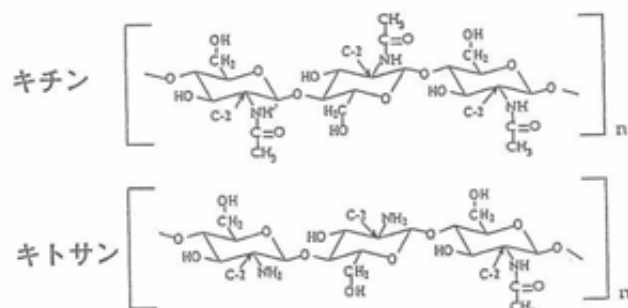


図1 エポキシ、キトサンの構造

また、キトサンは蟹や海老のキチンを脱アセチル化したもので、抗菌等の効果があることが知られている。キトサン加工したものはカチオン化し、アニオン染料とイオン結合し、低温で染料吸着が速くなることが知られている。

表8と図2（吸着条件：50℃、60分、酸性）に羊毛にエポキシ樹脂及びキトサンで加工し

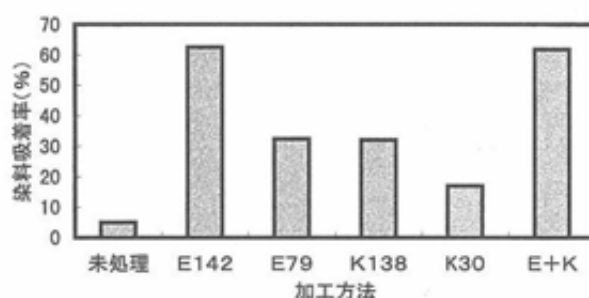


図2 エポキシ、キトサン羊毛の染料吸着挙動

た羊毛の染料吸着挙動を示す（図表に示すEはエポキシ樹脂、Kはキトサンを示し、数値は絞り率を表す）。

エポキシ樹脂は25%溶液（市販品を100%として）にパッドし、乾燥、100℃、30分スチーミングして加工した。キトサンは0.5%溶液にパッドし、乾燥、130℃でヒートセットした。

また、E+Kはエポキシ樹脂25%溶液とキトサン0.5%溶液を1：1に混合しエポキシ樹脂加工と同じ方法で加工した。

羊毛の染料吸着はキトサンよりエポキシ樹脂に効果がある。また、二つを混合して用いる方法も有効なことが分かった。

いずれにしても、エポキシ樹脂が多く付着

表8 エポキシ及びキトサン加工羊毛の染料吸着挙動

加工条件	吸着条件	吸着時間（分）		
		15	30	60
原糸	酸性、50℃	2.8	3.9	5.0
E 142%	酸性、50℃	28.7	41.2	62.5
E 79%	酸性、50℃	21.2	23.8	32.4
K 138%	酸性、50℃	18.2	24.7	32.0
K 30%	酸性、50℃	9.2	12.7	17.0
E+K160%	酸性、50℃	31.3	45.4	61.8
原糸	中性、50℃	1.8	3.4	3.9
E 142%	中性、50℃	45.4	53.1	72.7
K 138%	中性、50℃	6.5	8.6	10.4
E+K160%	中性、50℃	45.5	63.4	76.2
原糸	中性、30℃	1.8	2.0	2.2
E 142%	中性、30℃	15.6	27.6	32.5
E+K160%	中性、30℃	13.2	22.9	40.9

するほど、染料吸着率が高く、吸着時のpHは酸性より中性の方が染料吸着率がやや高くなる傾向を示した。

3. 3 綿の化学加工による染料吸着挙動

当産地からでる廃繊維には、当然羊毛以外の繊維が含まれる。羊毛以外の繊維のうち、薬剤処理が比較的容易に改質できるものとしてセルロース系繊維があげられる。そこで、綿について検討した。

綿の改質法としてまず、市販のカチオン化剤でカチオン化することを検討した。その結果、カチオン化剤の使用量を80g/l (80% owf) 以上増しても、染料吸着率は一定 (60分吸着：40%程度) 以上向上しなかった。そこで、エポキシ樹脂及びキトサンを羊毛と同じ条件 (表8) で加工した。その結果を表9及び図3 (吸着条件：50℃、60分、酸性) に示した。

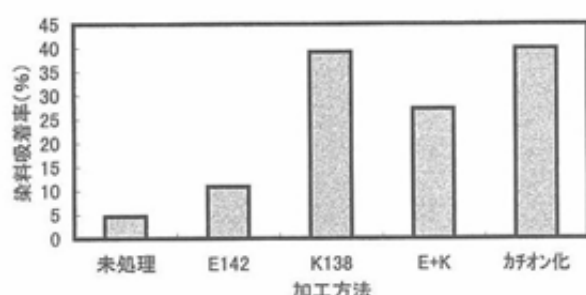


図3 エポキシ、キトサン加工綿の染料吸着挙動

綿に対してはエポキシ樹脂よりキトサンが染料吸着に効果があることが分かった。染料吸着はキトサンの付着量が多く、吸着時の温度が高く、pHが酸性側で染料吸着率が大きくなった。しかし、羊毛より染料吸着率は小さい値であった。

次に、カチオン化した綿糸にエポキシ樹脂及びキトサンを前記と同じ条件で加工し、染料吸着の向上を試みた。その結果を表10に示した。

染料吸着浴のpHが酸性の時は、E+K加工がカチオン化単独より染料吸着率がやや高く、中性ではキトサン加工が良かった。吸着時の温度が低くなると、染料吸着率はカチオン化のみのものと同じ程度で、カチオン化とキトサン、エポキシの併用効果は認められなかった。

このことから、セルロース系廃繊維を染色排水の染料吸着剤に利用するには、カチオン化やキトサン加工が有効である。しかし、これ以上飛躍的に染料吸着能力を高める方法は見出せなかった。

3. 4 薬剤処理+エポキシ樹脂及びキトサンによる改質羊毛の染料吸着挙動

羊毛を薬剤で処理した後、エポキシ樹脂及

表9 エポキシ、キトサン加工綿の染料吸着挙動

加工条件	吸着条件	吸着時間 (分)		
		15	30	60
原糸	酸性、50℃	3.7	4.2	4.7
E 142%	酸性、50℃	3.1	5.7	6.4
E 79%	酸性、50℃	6.8	10.4	10.9
K 138%	酸性、50℃	23.1	31.4	39.1
K 30%	酸性、50℃	17.8	22.4	26.5
E+K160%	酸性、50℃	16.4	22.0	27.2
原糸	中性、50℃	3.1	3.8	4.2
E 142%	中性、50℃	12.2	14.4	20.3
K 138%	中性、50℃	19.2	26.4	31.6
E+K160%	中性、50℃	10.3	13.3	13.8
K 138%	中性、30℃	13.0	16.4	20.1

表10 カチオン化処理+エポキシ、キトサン加工綿の染料吸着挙動

加工条件	吸着条件	吸着時間（分）		
		15	30	60
カチオン化	酸性、50℃	25.3	34.4	39.9
E 142%	酸性、50℃	12.4	19.6	29.8
E 79%	酸性、50℃	19.5	30.1	35.9
K 138%	酸性、50℃	18.6	29.1	40.1
K 30%	酸性、50℃	22.7	33.4	40.9
E+K160%	酸性、50℃	19.9	31.2	55.7
カチオン化	中性、50℃	17.1	29.8	33.9
E 142%	中性、50℃	21.9	27.9	41.4
K 138%	中性、50℃	29.3	38.3	46.7
E+K160%	中性、50℃	18.5	25.0	31.6
カチオン化	中性、30℃	21.3	23.5	25.0
K 138%	中性、30℃	17.8	21.5	24.0

カチオンUK：使用量80g／1

びキトサン加工した改質羊毛の染料吸着挙動を検討した。

薬剤処理は3-1の条件で行い、使用量は次のとおりである。

水酸化ナトリウム	2g／1
DCCA	4%owf
THPC	6%sol
PP-40	10%owf

エポキシ樹脂及びキトサン加工条件は3-2と同じ方法で行った。この改質羊毛による染

料吸着率の結果を表11～14に示した。薬剤処理+エポキシ樹脂加工することにより染料吸着率は向上した。薬剤での前処理効果は、水酸化ナトリウム=DCCA<THPC=PP-40の結果が示された。キトサンはエポキシ樹脂より染料吸着を向上させる効果は低いことが分かった。

THPC+エポキシ樹脂加工羊毛の中性吸着条件では、50℃、60分吸着で95.7%の染料吸着率が得られた。

表11 水酸化ナトリウム+エポキシ、キトサン加工羊毛の染料吸着挙動

加工条件	吸着条件	吸着時間（分）		
		15	30	60
NaOH	酸性、50℃	7.0	8.5	11.3
E 142%	酸性、50℃	22.8	35.7	50.1
E 79%	酸性、50℃	20.6	31.3	41.7
K 138%	酸性、50℃	32.1	42.4	56.4
K 30%	酸性、50℃	11.6	14.6	17.9
E+K160%	酸性、50℃	34.7	53.0	69.3
NaOH	中性、50℃	3.7	4.1	5.3
E 142%	中性、50℃	42.4	55.0	74.8
K 138%	中性、50℃	6.6	9.4	12.9
E+K160%	中性、50℃	51.0	69.4	77.7
E 142%	中性、30℃	19.2	28.2	36.0
E+K160%	中性、30℃	14.7	22.5	32.9

水酸化ナトリウム：使用量2g／1

表12 THPC+エポキシ、キトサン加工羊毛の染料吸着挙動

加工条件	吸着条件	吸着時間 (分)		
		15	30	60
THPC	酸性、50℃	36.8	48.3	58.8
E 142%	酸性、50℃	43.3	63.5	76.7
E 79%	酸性、50℃	34.0	58.1	73.8
K 138%	酸性、50℃	19.8	28.1	36.3
K 30%	酸性、50℃	32.3	45.0	59.1
E+K160%	酸性、50℃	39.3	63.3	80.9
THPC	中性、50℃	33.1	43.0	54.8
E 142%	中性、50℃	76.6	88.6	95.7
K 138%	中性、50℃	23.9	33.0	43.8
E+K160%	中性、50℃	63.2	79.7	85.5
E 142%	中性、30℃	46.0	61.1	77.9
E+K160%	中性、30℃	24.2	34.2	45.4

THPC：使用量 6 %sol

表13 還元剤 (PP-40) +エポキシ、キトサン加工羊毛の染料吸着挙動

加工条件	吸着条件	吸着時間 (分)		
		15	30	60
PP-40	酸性、50℃	18.7	30.1	41.8
E 142%	酸性、50℃	49.7	66.7	79.6
E 79%	酸性、50℃	42.5	59.5	76.6
K 138%	酸性、50℃	26.1	39.1	50.6
K 30%	酸性、50℃	22.2	35.0	47.8
E+K160%	酸性、50℃	43.6	65.7	81.6
PP-40	中性、50℃	7.4	9.2	11.1
E 142%	中性、50℃	82.7	85.4	91.2
K 138%	中性、50℃	13.0	19.2	26.6
E+K160%	中性、50℃	70.0	82.6	85.6
E 142%	中性、30℃	52.2	65.6	76.8
E+K160%	中性、30℃	31.0	44.4	59.3

PP-40：使用量10%

表14 DCCA+エポキシ、キトサン加工羊毛の染料吸着挙動

加工条件	吸着条件	吸着時間 (分)		
		15	30	60
DCCA	酸性、50℃	16.7	31.0	27.9
E 142%	酸性、50℃	30.5	46.6	54.4
E 79%	酸性、50℃	42.3	59.5	76.6
K 138%	酸性、50℃	15.8	23.0	29.1
E+K160%	酸性、50℃	27.8	43.6	60.2
DCCA	中性、50℃	7.9	10.3	12.7
E 142%	中性、50℃	44.9	59.9	75.2
K 138%	中性、50℃	16.5	23.2	26.1
E+K160%	中性、50℃	30.8	47.0	64.3

DCCA：使用量 4 %

3. 5 THPC+エポキシ樹脂による羊毛の改質

今まで行った結果からTHPC+エポキシ樹脂加工したものが良好な性能を示したので、より合理的な加工が可能かどうか、検討を加えた。

図4に50℃、30分でのTHPC処理濃度とエポキシ樹脂付着量の関係と30℃、15分吸着後の染料吸着率の関係を示した。図のTHPCのみはエポキシ樹脂加工前の染料吸着率を示した。THPCの使用量が多いほど染料吸着率は高くなるが、多すぎると羊毛が分解して、吸着剤としての強度が失われる。THPC処理後、乾燥し、40%のエポキシ樹脂液に浸漬した後、マンゲルで絞り、乾燥-蒸熱処理を行って加工した。

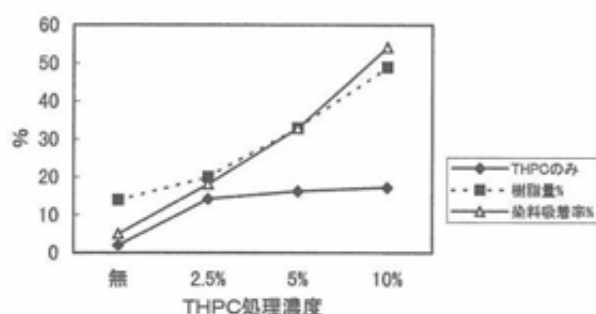


図4 THPC、エポキシ付着量及び染料吸着率の関係

エポキシ樹脂付着量はTHPCの使用量に比例して増加し、その結果染料吸着率も向上した。

エポキシ樹脂付着量はエポキシ樹脂溶液濃度を濃くすることで多くなる。しかし、あまり濃度を高くすると、羊毛繊維への浸透が悪くなり、繊維と結合しない未反応の樹脂が多くなる。ここでは、樹脂を固着した後、水洗を行わない状態の見掛けのエポキシ樹脂付着量を示している。図5にTHPC+エポキシ樹脂加工（樹脂付着量約35%）した羊毛の電子顕微鏡写真を示した。羊毛繊維に樹脂がよく付着し、繊維と繊維の接着は比較的少ないことが観察できる。

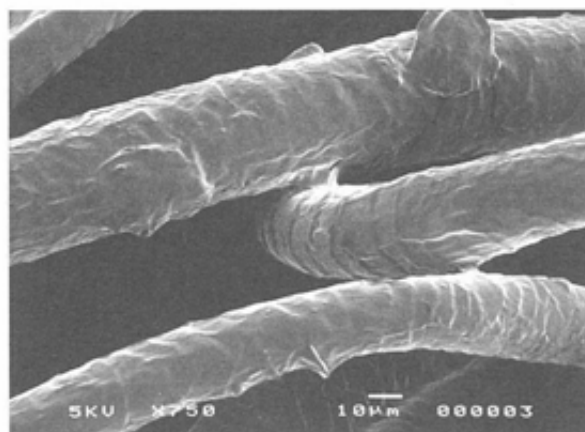


図5 THPC+エポキシ加工した羊毛の電子顕微鏡写真

染料吸着率はエポキシ樹脂付着量が多いほど高くなるが、コスト等を考慮すればエポキシ樹脂付着量は35%程度あれば染料吸着剤として十分利用できると思われる。

THPCの処理は、処理温度を高くすることにより、使用量を少なくすることが可能で、検討の結果、THPC濃度2.5%で温度を75℃、15分程度処理すれば十分な効果が得られることが分かった。

表15にTHPC+エポキシ樹脂加工羊毛（THPC 2.5%、75℃、15分処理し、エポキシ樹脂濃度40%使用、見掛けのエポキシ樹脂

表15 改質羊毛の染料吸着に及ぼすpHの影響

pH	8.8		6.8		4.2	
吸着時間(分)	15	30	15	30	15	30
THPC	19.4	21.3	21.3	30.9	35.0	55.4
E	35.4	53.1	36.9	51.7	37.4	53.2
THPC+E	43.5	60.7	44.1	62.6	50.4	67.6

* 30℃

表16 染料濃度と染料吸着率の関係

処理時間 (分)	染料濃度 (ppm)				
	25	50	100	200	500
5	65.2	61.3	60.0	48.0	34.6
10	77.1	78.8	80.4	64.4	62.3
15	80.2	82.7	87.3	76.2	72.2
30	81.2	87.5	90.5	86.7	82.7

* 50℃、中性浴

量36.6%)の染料液(30℃)pHが染料吸着率に及ぼす影響を示した。

THPC処理のみのものはpHの影響が強く現れ、エポキシ樹脂加工及びTHPC+エポキシ樹脂加工したものは、広いpH範囲で染料吸着率の変動が少ないことが分かった。

染料濃度は今まで500ppmの濃い濃度で実験してきたが、実際の染色排水では50ppm以下と推測される。そこで、THPC+エポキシ樹脂加工した羊毛での染料液濃度が染料吸着率に及ぼす影響を表16(表15の試料に同じ)に示した。吸着の初期には、染料液濃度が薄いほど染料吸着率は高いが、時間がたつにつれて差は少なくなる。30分後100ppm濃度をもっとも高い染料吸着率を示した。

今までは染色していない羊毛について行った結果である。そこで、下記の方法で染色した羊毛を用いて試験した結果を図6に示した。

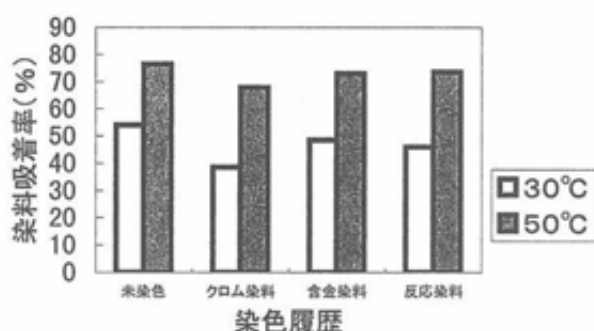


図6 染色履歴の染料吸着に及ぼす影響

染色の染料濃度条件

・クロム染料(黒色)

Sunchromine Black PLW(70:100) 5%

・含金染料(茶色)

Kayakalan Brown GL 1%

・反応染料(紺色)

Realan Navy Blue BG 4%

表15の試料と同じ条件で加工した。

染色した羊毛は未染色羊毛に比べて染料吸着率はやや低下する傾向を示した。特にクロ

ム染料で染めた黒色の場合は、染料吸着率が含金及び反応染料で染めたものより低下した。これは、エポキシ樹脂の付着量が同じ条件で加工しても10%程度低くいためである。しかし、相対的には予想したより染料吸着率は高く、一度染色した羊毛でも染料吸着が極端に低下しないことが分かった。このことから、廃繊維の再利用が可能と考えられる。

3. 6 反毛(ウェブ)を利用した吸着剤の性能

実用試験として反毛ウェブを利用し、THPC+エポキシ樹脂で改質して作った吸着剤について検討した。

ここで用いた反毛の組成、測色値(Lab)を下記に示す。THPC+エポキシ樹脂加工は表15と同じ方法で行った。

反毛A:毛99.7%、0.3%(ポリエステル、ナイロン):L68.50、a2.51、b14.27

反毛B:毛92.3%、7.7%(アクリル、ナイロン、ポリエステル、レーヨン):L33.16、a4.06、b0.51

反毛C:毛40.8%、ポリエステル19.8%、アクリル15.8%、綿9.3%、レーヨン8.1%、ナイロン5.3%、その他0.9%:L41.75、a-0.02、b0.41

反毛ウェブA、B、Cを改質し、染料吸着挙動を表17に示した。

反毛A、Bの羊毛含有率は大差ないが、Aに比べてBは染色濃度が濃い試料である。

THPC及びエポキシ樹脂単独処理でもかなり染料吸着する。THPC+エポキシ樹脂加工したものは、今まで行ってきた結果と同等以上の性能を示した。当然ながら反毛Cのように羊毛の含有が少ないものは、染料吸着率は低くなる。また、未処理のものは表に示すよ

表17 改質反毛ウェブの染料吸着挙動

吸着条件	試料	時間(分)	未処理	THPC	E	THPC+E
30℃ 中性	反毛A	15	6.7	44.0	40.7	75.1
		30	10.5	47.9	57.9	77.0
	反毛B	15	23.7	34.0	38.6	55.6
		30	-2.8	21.0	51.9	73.0
	反毛C	15	12.3	11.9	25.6	44.0
		30	1.9	13.5	34.9	57.2
50℃ 中性	反毛A	15	9.1	67.2	62.3	85.8
		30	9.8	70.9	74.0	90.8
	反毛B	15	17.4	48.8	68.6	81.9
		30	-5.8	56.0	70.2	87.4
	反毛C	15	2.1	27.0	51.9	68.6
		30	-3.7	37.2	62.6	79.5

うに、吸着よりも着色した試料から脱着するほうが多くなるケースがあり、反毛にする時の羊毛の物理的損傷の影響が認められる。

次に、反毛AのTHPC+エポキシ樹脂加工したものを、実際の染色排水に近いモデル排水を作って、その性能を評価した。モデル排水は下記に示す染料グループの三原色で構成し、黄、赤、青の各染料とも0.1g/l、300ppmの溶液を作り、希釈して用いた。

1. 酸性ミーリング染料

Kayanol Milling Yellow 5GW

Kayanol Milling Red BW

Kayanol Milling Blue GW

硫酸アンモニウム 5%

アボランSCN-150 1%

2. 含金染料

Kayakalan Yellow GL143%

Kayakalan Bordeaux BL

Kayakalan Grey BL167%

硫酸アンモニウム 5%

アルベガールA 1%

3. 酸性レベリング染料

Sandolan Yellow E—HRLNconc

Sandolan Red E—2GLNconc

Sandolan Blue E—NENconc

ギ酸 3%

硫酸ナトリウム 10%

4. 直接染料

Kayarus Supra Yellow RL

Kayarus Supra Brown GTL

Kayarus Supra Grey CGL

硫酸ナトリウム 10%

5. 反応染料

Sumifix Supra Yellow 3RF150%gran

Sumifix Supra Brilliant Red 3BF150%gran

Sumifix Supra Blue BRF150%gran

炭酸ナトリウム 20g/l

硫酸ナトリウム 40g/l

6. 分散染料

Kayalon Polyester Yellow BRL—S

Kayalon PolyesterLightRed BL—SE

Kayalon Polyester Blue TSF

分散剤 1g/l

酢酸 1g/l

酸性ミーリング染料排水を使って、染料吸着率に及ぼす排水の温度や染料濃度の影響を

調べた。図7に吸着温度の影響、表18に染料濃度の影響、表19、図8に浴比（吸着剤：処理液比）の影響を検討した結果である。

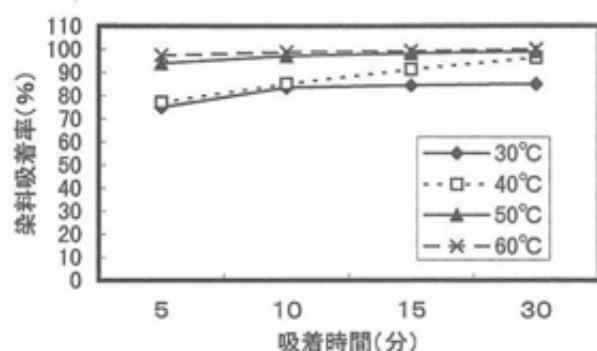


図7 THPC—E改質反毛Aの排水温度と染料吸着率

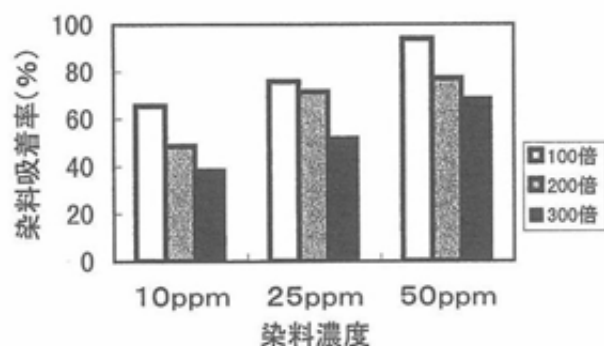


図8 染料濃度及び浴比と染料吸着率

表18 改質羊毛(反毛A)の染料濃度と吸着性の関係

処理時間 (分)	染料濃度 (ppm)			
	25	50	150	200
5	50.6	67.5	46.4	34.0
10	74.0	80.0	69.4	59.1
15	80.0	85.4	76.6	68.8
30	88.2	92.4	80.0	76.2

* 50°C、酸性ミーリング染料排水

ここで作った吸着剤は排水温度が高く、染料濃度が濃い排水に有効なことが分かった。

表20に羊毛、綿及びポリエステルを染める染料別のモデル排水の染料吸着率を示す。

レベリングのような酸性排水にはTHPC単独処理でも有効である。当然のことながら、アルカリの強い綿用反応染料と分散染料排水は染料吸着率が低い。

表21に表20で使った排水を混ぜて、より実際の染色排水にちかいもので行った結果を示した。

排水は下記のように混合した。

・羊毛染色排水（ミーリング、含金、レベ

表20 改質羊毛(反毛A)によるモデル総合排水の染料吸着率

排水の種類	時間 (分)	未処理	THPC	E	THPC+E
酸性ミーリング染料 (pH7.2)	15	11.5	79.2	76.5	98.2
	30	5.4	83.4	83.5	98.9
含金染料 (pH7.2)	15	9.8	62.3	70.0	92.2
	30	7.7	71.8	76.7	94.4
酸性レベリング染料 (pH5.0)	15	27.8	87.8	86.5	90.8
	30	48.1	90.8	88.2	91.7
直接染料 (pH7.5)	15	11.2	21.4	36.0	91.2
	30	-14.3	22.4	53.1	94.5
反応染料 (pH11.5)	15	-8.7	4.4	27.3	56.2
	30	-14.6	10.0	22.6	59.0
分散染料 (pH6.2)	15	—	39.4	54.5	69.7
	30	—	43.2	62.1	81.1

* 染料濃度 50ppm、吸着温度 50°C

表19 改質羊毛(反毛A)の浴比と染料吸着率の関係

染料濃度	10ppm			25ppm			50ppm		
	100	200	300	100	200	300	100	200	300
吸着時間									
5 (分)	65.5	48.4	38.7	75.8	71.3	52.2	93.8	77.0	68.8
10	75.8	67.7	56.5	84.1	80.3	70.7	97.0	90.3	82.7
15	80.6	74.2	67.7	89.2	85.4	77.7	98.2	93.1	89.2
30	83.9	79.0	75.8	95.5	93.0	90.4	98.9	96.2	95.4

* 50°C、酸性ミーリング染料排水

表21 改質羊毛(反毛A)によるモデル総合排水の染料吸着

排水の種類	時間 (分)	THPC	E	THPC+E
羊毛染色排水 (pH6.1)	15	79.4	84.0	91.5
	30	81.7	85.1	91.5
セルロース染色排水 (pH10.5)	15	-22.4	39.4	90.9
	30	-51.0	45.7	89.3
総合染色排水 (pH7.6)	15	47.5	67.0	78.4
	30	59.1	67.2	82.0

* 染料濃度 50ppm、吸着温度 50℃

表22 分散染料の吸着挙動

試料		吸着時間(吸着率%)		
前処理	後加工	15分	30分	60分
未加工		12.3	17.3	21.3
—	E+K	15.8	18.2	13.2
PP-40	E+K	13.5	12.4	10.8
DCCA	E+K	15.6	10.3	19.8
NaOH	E+K	16.0	13.5	8.4
THPC	E+K	17.6	12.6	11.6

* 表12～14に示すE+K160%の試料と同じ

* 30℃での吸着

リング=1:1:1)

- ・セルロース染色排水(直接、反応=1:1)
- ・総合染色排水(羊毛染色排水、セルロース染色排水、分散染色排水=2:1:1)

排水の性質によって、染料吸着率に差はあるが、温度50℃、吸着時間15分で78%以上になり、排水温度が低くなければ染料吸着剤としての性能が期待できる。

なお、分散染料の吸着についても行った。表22に示すように改質の効果は認められなかつ

た。分散染料はイオン性はなく、水に溶けない染料であることから、物理的に吸着する効果しか期待できない。しかし、表20、21に示す結果ではかなり除去できており、予想より効果があることが示された。

4. まとめ

羊毛はアニオン基もカチオン基も有する複雑な構造で、金属をはじめ種々の物質を吸着することが知られている。この報告では、羊毛を中心とした廃繊維の染料吸着剤への再利用について検討した。その結果還元剤で前処理し、エポキシ樹脂で加工した改質羊毛により、排水中の染料を効率的に吸着する性能をもつものが得られた。特に排水のpHに影響されにくい性質がある。ただ、排水の温度や排水中の染料濃度には影響されるが、特に温度に強く左右されることや、どのように使用するかなど課題も多い。

環境問題は今後益々重要で、廃繊維などの再利用について、今後とも検討を重ねて行きたい。

最後にこの研究に際し御協力していただいた、関係者の方に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 井上ら：京都市染織試験場業務報告書(平成9年度) 64