

粘土鉱物アロフェンによる排水中の油分と洗剤の除去

錦織広昌, 小林清一, 久保田智志, 田中伸明, 藤井恒男

信州大学工学部

Removal of fats and detergents from waste water using allophane

Hiromasa Nishikiori, Kiyokazu Kobayashi, Satashi Kubota, Nobuaki Tanaka,
Tsuneo Fujii

Faculty of Engineering, Shinshu University

キーワード：粘土鉱物, アロフェン, ミセル, 吸着, 水質浄化

Keywords: Clay minerals, Allophane, Micelle, Adsorption, Water purification

1. 緒言

排水中に含まれる油と洗剤はミセルを形成するために水と分離しにくく単純なグリーストラップ層のみでは除去するのが難しい。しかし家庭の食器用洗剤等に使用されているアニオン性界面活性剤の水相ミセルは親水基を外側に向けた構造でありイオン交換による吸着除去が利用できる可能性がある。

天然に存在する粘土鉱物の1つであるアロフェンは直径 35–50 Å の中空球状構造をもつ含水アルミノケイ酸塩($1\sim 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\sim 6\text{H}_2\text{O}$)であり、表面には 3–5 Å の非常に小さい欠陥が多くある¹⁻⁶⁾。中空粒子は内側のケイ酸層、外側のアルミナ層からなり両側とも末端は水酸基または水で覆われている。内部および外部とも両イオン交換性があり、また大きな比表面積をもつために、イオン性および極性の汚染物質に対して高い吸着能をもつ^{7,8)}。よって、アロフェンは油と洗剤とをそれらのミセルごと吸着除去できる可能性がある。

本研究では、油と洗剤すなわち油脂と界面活性剤を確実に除去する手法を開発するために、代表的な油脂からの遊離成分であるリノール酸と家庭用食器洗剤としてよく用いられる直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)を水中に

分散させてミセルを生成させ、これをアロフェンを用いて除去することを試みた。これらの化学種の吸着挙動の観測については紫外可視吸収スペクトルの測定によって行うが、ミセルの除去の観測を容易にするためにさらにアントラセンを混合した。アントラセン分子のほとんどはその水への溶解度が非常に低いことから、親油性の高いミセルの内部に取り込まれていると仮定している。

2. 実験

アロフェンは原土を水簸により精製し、フィルタープレスによる脱水の後、300 °C で乾燥させたものを用いた⁹⁾。

界面活性剤としてアニオン性の LAS とアントラセンをそれぞれ 2.0×10^{-2} 、 1.0×10^{-5} mol/L の濃度で 30 mL の水に分散させた系(System L)、LAS、リノール酸、アントラセンをそれぞれ 2.0×10^{-2} 、 2.0×10^{-3} 、 1.0×10^{-5} mol/L の濃度で 30 mL の水に分散させた系(System LL-1/2)および 2.0×10^{-2} 、 4.0×10^{-3} 、 1.0×10^{-5} mol/L の濃度で 30 mL の水に分散させた系(System LL)を調製した。これらの試料それぞれにアロフェン 1.0 g を懸濁させ 5 時間振とうを行った。この間、時間経過にともない遠心分離して得たミセル溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定した。また比較のために界面活性剤に

非イオン性の TritonX-100 を用いた試料、すなわちリノール酸を含まない系(System T)およびリノール酸を含む系(System TL)についても同様の操作を行った。測定した紫外可視吸収スペクトルの解析により構成成分の濃度の時間変化を求めた。

LAS とリノール酸とがつくるミセルを5時間かけて吸着した後のアロフェンの赤外吸収(IR)スペクトルを測定し、ピーク解析により吸着種を同定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は LAS とアントラセンを混合した系(System L)における LAS とアントラセンの相対濃度変化を示している。なお濃度はそれぞれの初期濃度で規格化した。両者の濃度が同様に減少し1

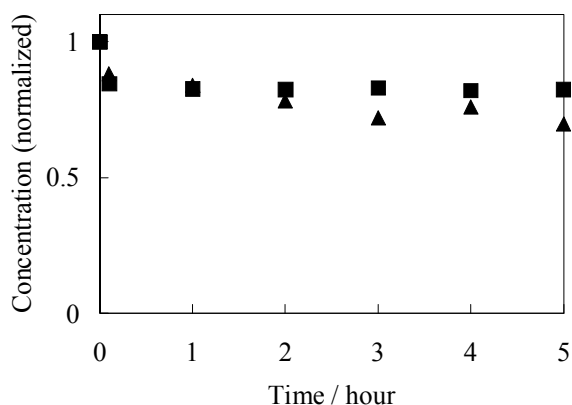


Fig. 1 Time course of concentration of each species in System L containing LAS (■) and anthracene (▲) during their adsorption on allophane.

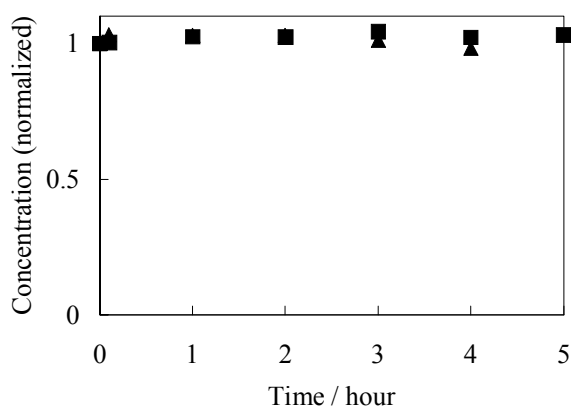


Fig. 2 Time course of concentration of each species in System T containing TritonX-100 (■) and anthracene (▲) during their adsorption on allophane.

時間以内に吸着平衡に達していることがわかる。LAS はアニオン性の界面活性剤であるのでアロフェンの粒子表面にイオン交換により吸着しているはずである。親油性の高いアントラセンは親水性の高いアロフェン表面にはほとんど吸着しないことが確かめられているため、アントラセンは LAS のつくるミセルに取り込まれた形でアロフェンに吸着していると考えられる。

Fig. 2 は非イオン性の界面活性剤 Triton-X100 とアントラセンを混合した系(System T)における Triton-X100 とアントラセンの相対濃度変化である。非イオン性の界面活性剤である Triton-X100 は LAS に比べればアロフェンには吸着しにくい。予想されるとおり両者ともにほとんどアロフェンへの吸着はみられなかった。

Fig. 3、Fig. 4 は LAS、リノール酸、アントラセ

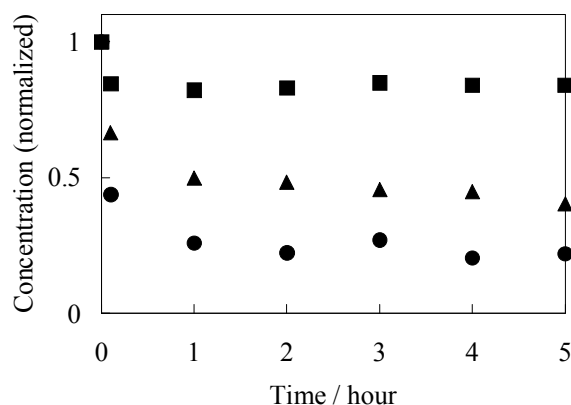


Fig. 3 Time course of concentration of each species in System LL containing LAS (■), linoleic acid (●), and anthracene (▲) during their adsorption on allophane.

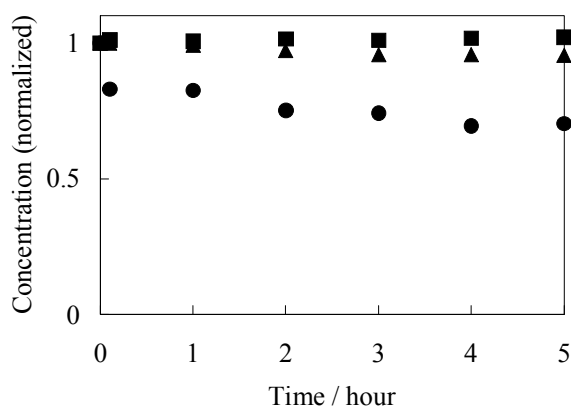


Fig. 4 Time course of concentration of each species in System TL containing TritonX-100 (■), linoleic acid (●), and anthracene (▲) during their adsorption on allophane.

ンを混合した系(System LL)および TritonX-100、リノール酸、アントラセンを混合した系(System TL)の各成分の濃度変化をプロットしたものである。System LL では 3 成分ともに吸着により濃度が減少し、ミセルとしてアロフェンに吸着すると考えられるが、LAS は 1 時間以内、リノール酸およびアントラセンは 1-2 時間まで減少した。リノール酸の濃度は LAS より顕著に減少し、リノール酸はミセルとして水相から吸着されるばかりではなく独立してアロフェンに吸着していることが示唆される。アントラセンの濃度減少もリノール酸の濃度減少に近いことからミセルおよびリノール酸とともに吸着されたと考えられる。一方 System TL では、非イオン性の界面活性剤の TritonX-100 はほとんど吸着されず、リノール酸とアントラセンのみが同様に減少した。この系でもミセルではなくリノール酸が独立して吸着されていることが示された。アントラセンはリノール酸の吸着にともなって吸着された。System LL におけるリノール酸とアントラセンの濃度減少量が System TL 中よりも著しく大きいことから、ミセルとして吸着されたことがうかがえる。

ミセルとしてアロフェンへの吸着がみられた LAS の系(Systems L, LL-1/2, LL)について、構成成分の濃度変化におよぼすリノール酸の初期濃度の影響を調べた結果を Fig. 5 に示す。各成分のアロフェンへの吸着量を示す濃度減少は吸着平衡に達したとみられる 5 時間吸着後の濃度より算出した。リノール酸の初期濃度を増加させると LAS の吸着量はほとんど変わらないのに対して、

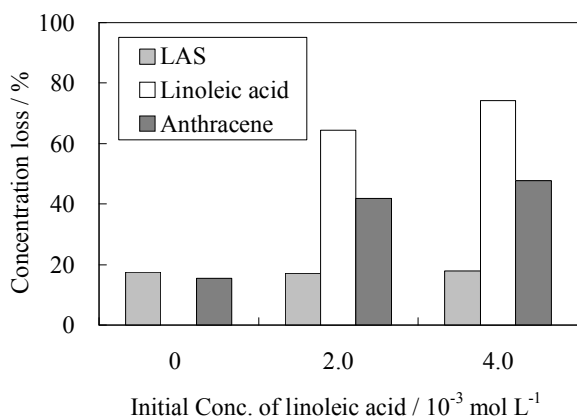


Fig. 5 Dependence of initial concentration of linoleic acid on concentration loss of each species in the emulsions containing LAS, linoleic acid, and anthracene during their adsorption on allophane for 5 h.

リノール酸およびアントラセンの吸着量は明らかに増加した。LAS の吸着量はアロフェンのイオン交換容量に関係すると考えられるが、リノール酸およびアントラセンの吸着はそれとは関係なく、リノール酸の量に応じてサイズが成長したミセルごと吸着していると考えられる。

Fig. 6 は LAS とリノール酸とがつくるミセルを吸着した後に測定したアロフェンの IR スペクトルである。飽和炭化水素の振動を表す CH₃ 逆対称伸縮振動と CH₂ 逆対称伸縮振動、CH₃ 対称伸縮振動、CH₂ 対称伸縮振動がそれぞれ 2959、2928、2872、2856 cm⁻¹ に現れたが、LAS とリノール酸の振動が重なっているため分離して帰属することは難しい。

1685、1578、1466、1410 cm⁻¹ に観測できたピークのうち、カルボン酸の C=O 伸縮振動を示す 1685 cm⁻¹ とカルボキシレートイオンの CO₂⁻ 逆対称伸縮振動を示す 1578 cm⁻¹ のピークは LAS のみの吸着では観測できないが、リノール酸のみの吸着からは観測できるため、混合系においてもリノール酸が吸着したことの十分な証拠となる。カル

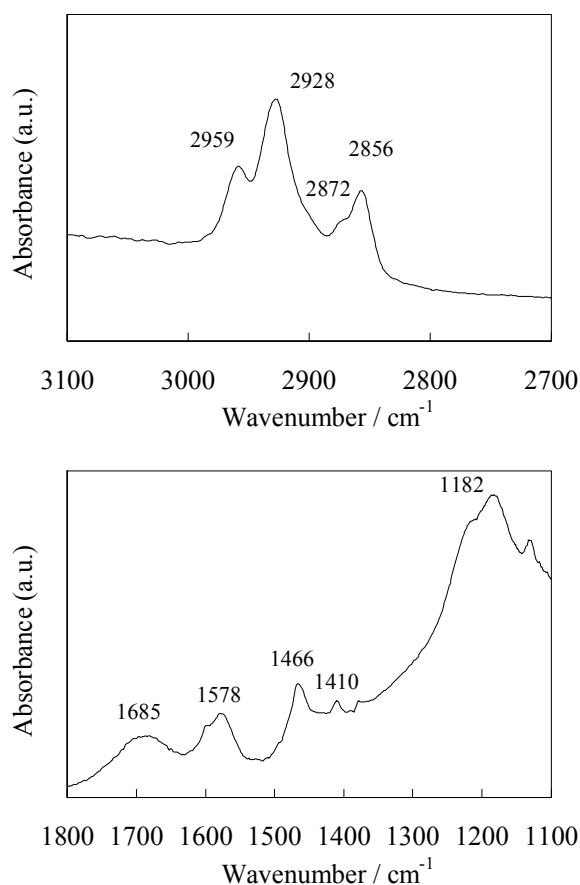


Fig. 6 IR spectrum of LAS and linoleic acid adsorbed from their emulsion on allophane.

ボキシル基をもつ化合物はアロフェンにカルボキシレートイオンとして吸着することはよく知られており、過去の研究に対応する結果となった¹⁰⁻¹⁵⁾。

リノール酸の各種振動のほかにスルホン酸塩のSO₂逆対称伸縮振動が1182 cm⁻¹に観測されたことから、LAS、リノール酸混合系においても両成分が吸着していることが確認された。しかし、ミセル中のリノール酸は中性の状態が存在することが考えられるので、ミセルごと吸着している場合にはカルボン酸のC=O伸縮振動が比較的強くみられることが予想されたが、アロフェンのIRスペクトルを観測する場合は加熱乾燥を要するために、その際にミセル形状が破壊され、リノール酸のみを吸着させた場合と同様にアニオンとして直接アロフェンに吸着したと考えられる。

4. まとめ

アロフェンにより水相から脂肪酸および界面活性剤がミセルとして吸着除去でき、アントラセンの濃度減少からもこれが確認できることがわかった。また吸着後のアロフェンのIRスペクトル観測により両者の吸着を確認した。本研究では油分のモデルとして脂肪酸を用いたが、油脂でも同様の効果が予想できる。アロフェンにより水相ミセルを除去する技術は家庭や飲食店などからの排水の簡易浄化法として有効である。アロフェンは界面活性剤等に限らず様々な有害化学物質を浄化できるため、さらなる発展が期待される。

謝辞

アロフェンを提供して頂いた、栃木県産業技術センター、材料技術部応用化学研究室、主任研究員 松本泰治氏に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 前野昌弘, 粘土の科学, 日刊工業新聞社 (1993).
- 2) 古賀 慎, 粘土とともに, 三共出版 (1997).
- 3) 日本粘土学会編, 粘土の世界, KDD クリエイティブ (1997).
- 4) 逸見彰男, 日本土壌肥料学会誌, 70, 250 (1999).
- 5) E. Hanudin, N. Matsue, and T. Henmi, Clay Sci., 11,

- 57 (1999).
- 6) 須藤談話会編, 粘土科学への招待, 三共出版 (2000).
- 7) 平田健正, 土壌・地下水と対策, 日本環境測定分析協会 (1996).
- 8) 日本地盤環境浄化推進協議会監修, 土壌・地下水汚染の実態とその対策, オーム社 (2000).
- 9) 和田信一郎, 粘土科学, 40, 242 (2001).
- 10) O. Klug and W. Forsling, Langmuir, 15, 6961 (1999).
- 11) J. Rosenqvist, K. Axe, S. Sjöberg, P. Persson, Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp., 220, 91 (2003).
- 12) 錦織広昌, 進藤潤一, 高橋伸和, 田中伸明, 桜井清治, 藤松 仁, 鈴木栄二, 藤井恒男, 信州大学環境科学年報, 26, 81 (2004).
- 13) Y. J. Lee, R. J. Reeder, Geochim. Cosmochim. Acta, 70, 2253 (2006).
- 14) 錦織広昌, 高木智広, 田中伸明, 藤松 仁, 鈴木栄二, 藤井恒男, 信州大学環境科学年報, 28, 11 (2006).
- 15) H. Nishikiori, J. Shindoh, N. Takahashi, T. Takagi, N. Tanaka, and T. Fujii, Appl. Clay Sci., 43, 160 (2009).

(原稿受付 2009.2.27)