

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410192

研究課題名(和文)加水分解性界面活性剤を用いた環境低負荷型水処理法の構築

研究課題名(英文) Construction of Environmental Load Reduction Type of Wastewater Treatment Using Hydrolysable Surfactants

研究代表者

伊藤 恵啓 (ITO, Yoshihiro)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：70151553

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：廃水に含まれるイオン性の有用・有害物質を温和な条件で分離回収するために、容易に加水分解可能なカチオン界面活性剤を用いて、溶媒抽出剤、凝集剤、吸着剤を開発した。イオン染料の溶媒抽出では、非ハロゲン系有機溶媒を繰り返し使用可能で、混合物からの選択分離可能な方法を確立した。また、活性剤により分散した微粒子が凝集剤として、活性剤で改質したクレイが吸着剤として機能し、アニオン染料を容易に回収できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：To separate and recover harmful or useful ionic substances in wastewater under mild condition, several easily hydrolysable surfactants were synthesized and applied to solvent extractant, coagulant, and adsorbent. The solvent extractions of ionic dyes, capable of repeated use of non-halogenated organic solvent and selective separation of mixed substrates, were performed. We also demonstrated that the particles dispersed with the surfactant and the surfactant-modified clays function as coagulant and adsorbent, respectively, leading to easy recovery of anionic dyes.

研究分野：高分子化学

キーワード：分解性界面活性剤 溶媒抽出 凝集剤 吸着剤 廃水処理 染料 加水分解

1. 研究開始当初の背景

染色工場での染料廃液処理に代表されるように、廃水処理は、エネルギー、水、多種多様の添加剤(酸・アルカリ、酸化・還元剤、凝集剤等)を大量に消費する環境負荷の大きな工程である。また、廃水に含まれる有用物質(未反応の染料、添加剤等)の多くは回収されずに適当な処理(脱色、凝集沈殿等)後廃棄されている。したがって、各工程の効率化を図ると共に有害・有用物質を安全かつ安価で効率良く分離回収する方法の開発が求められている。

研究代表者は、温和な条件下で加水分解可能な脂溶性カチオン界面活性剤を溶媒抽出剤に用い、DNA やアニオン性色素をイオン対形成による抽出、抽出剤の加水分解による逆抽出の促進により、効率良く分離回収することに成功した。また、加水分解性の水溶性カチオン界面活性剤を用いて色素や顔料粒子をそれぞれ水溶液・分散液から容易に分離回収できることを報告した。

2. 研究の目的

廃水処理工程や製造過程での水処理工程の高効率化と環境負荷の低減を実現するために、加水分解性界面活性剤を用いて温和な条件下で有害あるいは有用イオン性物質を分離回収するシステムを構築することを目的とする。

具体的には、

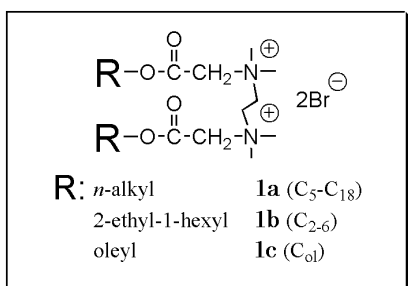
- (1) 酸性染料等のアニオン性基質の選択的抽出分離を目指した加水分解性溶媒抽出剤の開発、
- (2) 沈殿分離・脱離回収が容易な加水分解性凝集剤の開発、
- (3) 吸着分離・脱離回収が容易な加水分解性吸着剤の開発

により、高効率な環境低負荷型水処理システムを構築する。

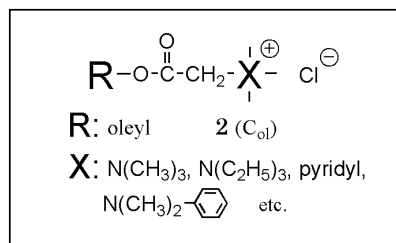
3. 研究の方法

(1) 加水分解性溶媒抽出剤の開発

抽出剤としてベタインエステル基を有する脂溶性のジェミニ型カチオン界面活性剤(2本鎖型) **1** を合成した。特に、環境負荷の小さな非ハロゲン系溶媒に適した抽出剤を探索した。酸性染料を含む種々のイオン性基質の抽出率、逆抽出率は分光光度法により求めた。

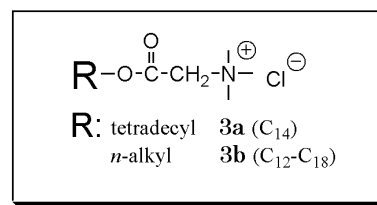


また、植物由来のオレイル基を有する界面活性剤 **1c** (2本鎖型) と共に **2** (1本鎖型) を合成し、それらの界面特性(臨界ミセル濃度、乳化力、加水分解性等)を表面張力測定、分光光度法、NMR 測定等により調べると共に、有用イオン性物質の抽出剤への応用を検討した。

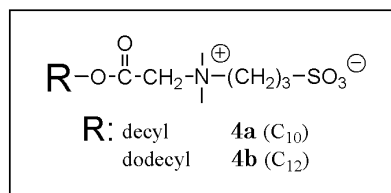


(2) 加水分解性凝集剤の開発

水溶性のカチオン界面活性剤(1本鎖型) **3** がカーボンブラック、シリカ等の微粒子を容易に分散・凝集できることを利用して、活性剤により分散した粒子分散液を凝集剤として用い、イオン染料の凝集・沈殿回収、加水分解による脱離回収を検討した。



上記カチオン活性剤は、疎水性アニオン成分や高濃度の無機塩の共存下では凝集が起こるため利用できない。そこで、ベタインエステル基を有する新規両性イオン型界面活性剤 **4** を合成し、それらの溶液挙動(クラフト点、臨界ミセル濃度、加水分解性等)を詳細に調べた。また、それらを乳化剤に用いた汎用乳化重合によりポリマーラテックスを合成し、加水分解によるポリマーの回収を検討した。



(3) 加水分解性吸着剤の開発

カーボンブラック、シリカ、クレイ等の粒子表面がアニオン電荷を有することに着目し、水溶性カチオン活性剤 **2, 3** で改質することでイオン染料の吸着性を高めた吸着剤を調製した。分光光度法により染料の吸着、加水分解による脱離回収を検討した。

4. 研究成果

(1) 加水分解性溶媒抽出剤の開発

直鎖アルキル基からなる1本鎖型活性剤 **3**

やジェミニ型活性剤 **1a** の多くが抽出時に乳化し適用できないのに対し、分岐構造、不飽和結合を有する活性剤 **1b, 1c, 2** (一部) が抽出剤に使用できることがわかった。

2-エチル-1-ヘキサノール成分を有する **1b** ($2C_{2,6}GB$) を抽出剤に、有機層にクロロホルム、非ハロゲン系の1-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール等を用いて染料等のイオン性基質の溶媒抽出を検討した。その結果、有機層に高効率でアニオン染料を抽出後、弱アルカリ水溶液 (pH ~ 12) に逆抽出することで定量的に分離回収できることがわかった。さらに、有機層に2-エチル-1-ヘキサノールを用いた場合には、有機層が分解生成物 (アルコール) により汚染されないため、回収率 (~ 100 %) を低下させることなく有機層を繰り返し (>10 回) 使用できることがわかった (図1)。また、スケールアップ化も可能であった。

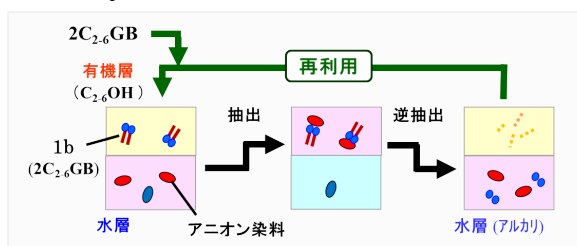


図1 抽出剤 **1b** を用いた溶媒抽出

抽出剤 **1b** を用いて分離効率の基質依存性を詳細に調べた結果、基質の電荷、疎水性、イオン基の種類、イオン基の置換位置 (立体障害) により抽出率、逆抽出率をある程度制御できることがわかった。

それを基に、2種類のイオン性基質 (染料・薬剤等) の混合水溶液からの選択的抽出あるいは選択的逆抽出を検討し、片方の基質のみを分離回収できることを実証した: アニオン - カチオン (抽出時)、アニオン - アニオン (逆抽出時)。

オレイル基を有する誘導体 **2** もほとんど溶液を乳化することなく抽出が可能で、抽出・逆抽出率が親水基の疎水性に依存することがわかった。有用物質の選択的分離への適用が示唆される。

以上より、染料廃液等の大量処理 (イオン染料の回収)、有用イオン性物質の精製分離への利用が期待できる。

(2) 加水分解性凝集剤の開発

カーボンブラック、シリカ、クレイ等の微粒子表面を水溶性活性剤 **3** で改質することにより粒子分散性、染料吸着性を高めた凝集剤を開発した。

活性剤 **3a** で改質したナノシリカ微粒子をアニオン染料水溶液 (メチルオレンジ等) に添加することで生じた沈殿物を分離後、弱アルカリ水溶液に投入することで染料を定量的に脱離回収できることがわかった。

染料廃液処理への利用が期待できる。

イオン性添加物存在下での界面活性剤の使用を目的として、両性イオン型活性剤 **4** を合成し、界面特性を詳細に検討した。炭素数12以上の活性剤はクラフト点が高く、室温で水に不溶であったが、親水性部分への側鎖メチル基の導入、少量の無機塩の添加により水溶性と共に界面活性を向上させることがわかった。加水分解性は **3** (室温、pH < 10) より劣るものの、弱アルカリ (pH < 13) で分解可能であった。また、水溶液はアニオン性化合物存在下でも安定に存在した。

活性剤 **4** を乳化剤として用いてスチレンの乳化重合を検討した結果、カチオン性だけでなく汎用のアニオン性開始剤 (過硫酸塩) を用いてもポリマーラテックスが得られることがわかった。また、**4** の加水分解により活性剤成分を含まない高品質ポリマーを容易に沈殿回収できることがわかった。なお、ラテックスの表面はアニオンに帯電しており、カチオン染料 (メチレンブルー等) を凝集沈殿した。

従って、活性剤 **3** 含有ポリマーラテックスはアニオン性基質の、活性剤 **4** 含有ラテックスはカチオン性基質の分離回収可能な凝集剤として機能することが実証された。

(3) 加水分解性吸着剤の開発

カーボンブラック、シリカ、クレイ等の粒子表面を水溶性活性剤 **2, 3** で改質することで表面に疎水性カチオン電荷を導入し、染料吸着性を高めた吸着剤を開発した。

活性剤 **3a** で改質した粘土鉱物 (ベントナイト) にイオン染料等を吸着させた結果、アニオン染料 (メチルオレンジ等: 吸着率 > 90 %) だけでなく、カチオン染料 (メチレンブルー: ~ 80 %) も吸着した。一方、弱アルカリ水溶液 (pH > 11) を用いて脱着を試みた結果、アニオン染料のみ脱着可能であった (脱着率 > 90 %: 表1)。

表1 **3a**/ベントナイトによるメチルオレンジの逆抽出

| 脱離剤 (濃度) | 逆抽出率 (%) |
|--|----------|
| Na ₂ CO ₃ (2 mM) | 82 |
| NaOH (2 mM) | 97 |
| NaCl (100 mM) | 2 |
| Na ₂ SO ₄ (100 mM) | 1 |

以上より、アニオン染料を効率良く回収可能な吸着剤として期待できる。

以上、加水分解性界面活性剤を設計することでイオン性の有害・有用物質 (モデル物質) を効率良く分離回収できることを実証した。しかし、実用化のためには、凝集剤、吸着剤については適用できる例を増やすと共に詳細な条件検討が必要であり、スケールアップも課題である。課題克服と成果公表に向けて鋭意努力している。

5. 主な発表論文等
〔学会発表〕(計8件)

伊藤恵啓, 小山 都, 加水分解性両性イオン型界面活性剤の乳化重合用乳化剤への応用, 第66回高分子学会年次大会, 2017.5.31, 千葉市, 幕張メッセ

工藤勇真, 鈴木啓太, 伊藤恵啓, オレイル基含有加水分解性界面活性剤の界面特性と分離剤への応用, 日本化学会第97春季年会, 2017.3.16, 横浜市, 慶應義塾大学 日吉キャンパス

伊藤恵啓, 谷口裕則, 加水分解性ジェミニ型界面活性剤を用いたイオン性染料の溶媒抽出, 日本油化学会第55回年会, 2016.9.9, 奈良市, 奈良女子大学

伊藤恵啓, 小山 都, 加水分解性両性イオン型界面活性剤の溶液挙動, 日本油化学会第55回年会, 2016.9.9, 奈良市, 奈良女子大学

伊藤恵啓, 小山 都, アルカリ加水分解性を有する両性イオン性界面活性剤の特性評価, 日本化学会第96春季年会, 2016.3.27, 京都府京田辺市, 同志社大学 京田辺キャンパス

伊藤恵啓, 谷口裕則, 加水分解性界面活性剤を用いたイオン性染料の分離回収, 日本化学会第96春季年会, 2016.3.27, 京都府京田辺市, 同志社大学 京田辺キャンパス

小山 都, 原山 大, 伊藤恵啓, アルカリ加水分解性を有する新規両性イオン性界面活性剤の開発, 第5回CSJ化学フェスタ2015, 2015.10.14, 東京都江戸川区, タワーホール船堀

伊藤恵啓, 原山 大, 松崎亮弥, ベタインエステル基含有アルカリ加水分解性両性界面活性剤の合成と重合乳化剤への応用, 日本化学会第95春季年会, 2015.3.27, 千葉県船橋市, 日本大学理工学部 船橋キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 恵啓 (ITOH, Yoshihiro)
信州大学・学術研究院繊維学系・教授
研究者番号 : 7 0 1 5 1 5 5 3