

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00609

研究課題名(和文) 自己集積性の低分子有機物を吸着剤として使用する含油排水処理技術の開発

研究課題名(英文) Development of oil-containing wastewater treatment using self-assembling organic molecules

研究代表者

小木曾 真樹 (Kogiso, Masaki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：10356975

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：自己集積性の低分子有機物を含油排水処理用の吸着剤として応用するため、『分散吸着・分離・有機物の回収・再生』までの各処理操作における要素技術を抽出し、個々あるいは相互に関連させながら基礎研究を行うことで高機能化と低コスト化を両立し、既存吸着剤を代替しうる競争力を持つ排水浄化技術を開発した。分子構造を新設計した自己集積性低分子有機物をマグネタイトサブマイクロ粒子と複合化させることで、重金属や有害有機物に高い吸着力を持つだけでなく、磁気力により容易に分離可能であり、繰り返し使用による重金属等の濃縮や、リン酸などの試薬による回収および低分子有機物の再生が可能であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機分子が自己集積により形成するナノ構造体を含油排水に効率よく分散させる手法、磁性微粒子と複合化して磁気により容易に分離できる手法、重金属、油脂、有機物、懸濁物質などを一度で除去できる高い吸着力をもたせる分子設計の手法を開発した。環境中に暴露した場合にも、天然由来の有機物から合成した化合物であるので生分解性が期待できるため環境への悪影響はなく、無機物や高分子と比較して再利用が容易であると期待できる。これまでにない、低環境負荷の吸着剤を世の中に提供できる意義がある。

研究成果の概要(英文)：Water treatment technology using self-assembled organic molecules as adsorbents was developed. Research on each process such as dispersion, adsorption, separation, collection of valuables, and reproduction, gave novel water treatment technology both with high performance and low cost. Self-assembled organic molecules designing for higher adsorption were hybridized with sub-micrometer sized magnetite particles, and they could not only adsorb heavy metals and harmful organic matters but also be separated magnetically. Self-assembled organic molecules are recovered easily by adding some reagents such as phosphoric acid.

研究分野：有機化学

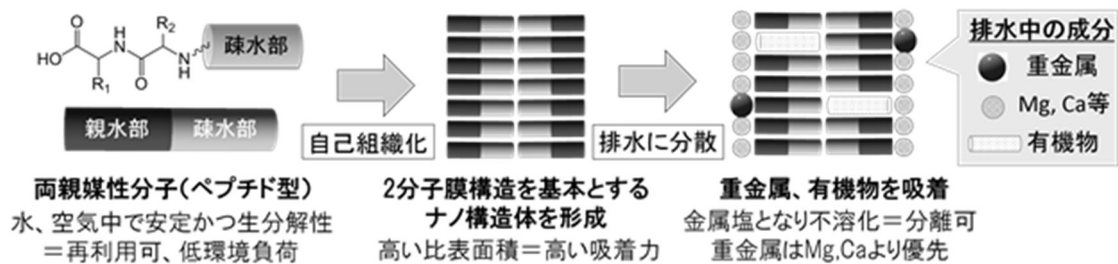
キーワード：排水処理 吸着

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

世界的な環境・健康意識の高まりから、排水中の有害物質の削減基準は厳しくなっており、より高性能かつ低コストの浄化技術が求められていた。本研究は、浄化技術の中でも吸着剤を使用した排水処理技術に関するものであった。現在、吸着剤として広く使用されているのは、活性炭やゼオライトなどの無機物、合成又は天然の高分子である。しかしながら、油脂や高濃度の塩などを含む処理困難な排水の場合、吸着力の低下、吸着材の汚染や劣化などの問題が起るため、前後処理が必須となり、処理時間やコストなどの面で課題となっていた。これらの課題克服のため、既存吸着剤を改良する技術開発に加えて、新規吸着剤の開発や吸着機構の解明など基礎的な学術研究も盛んに行われていた。

本研究では、これまで排水処理に使用されていない低分子有機物からなる新規吸着剤により、処理困難な含油排水を前後処理無しに浄化することを目的とした。一般に低分子有機物は水や油への溶解性を持ち、分離が困難であるだけでなく、自身が汚染物質となるため、排水処理には使用されてこなかった。本研究で使用する多点的な水素結合部位を持つペプチドなどを基本構造にもつ両親媒性分子は水に分散かつ不溶化が可能であり、また、無機物や高分子と比較して、土壌中で分解されやすいと同時に水・空気中では安定で劣化しにくいなどの優位点ももっていた。また、自己集積により水中で2分子膜構造からなるナノ構造体を形成し、膜内や表面集積した官能基により、有機物や重金属を吸着すると期待できた。



2. 研究の目的

本研究は、含油排水処理用の吸着剤として一定の成果を示した自己集積性の低分子有機物を実用化に繋げるため、『分散 吸着 分離 有価物の回収 再生』までの各処理操作における要素技術を抽出し、個々あるいは相互に関連させながら基礎研究を行うことで、高機能化と低コスト化を両立し、既存吸着剤を代替しうる競争力を持つ排水浄化技術を開発することを目的とする。そのため、界面分析、吸着機構の解明、複合材料化など吸着剤の高機能化を目的とした基礎研究と、有価物の回収や吸着剤の再利用など全体での低コスト化を目的とした基礎研究の両面から検討を行い、既存吸着剤による含油排水の前後処理を省略できる技術を確立する。

3. 研究の方法

排水浄化過程の各操作における要素技術を抽出し、個々あるいは相互に研究を行い、高い吸着能力などの高機能化を目指すと共に、優れた再利用性などトータルでコスト競争力をもつ処理技術の構築を行う。1年目は、先に実施した受託研究で得られた課題克服のため、特に『分散』と『吸着』に関する要素技術を基礎から検討し、高い分散性と吸着性能を達成する。2年目は、システム全体での低コスト化の鍵となる『有価物の回収』と吸着剤の『再生』に注力し、基礎および応用面から検討を行う。最終年度は、『分離』過程で他材料との複合化等を検討すると共に、全てを総括して高機能かつ低コストの排水浄化技術を完成させる。

4. 研究成果

本研究は、含油排水処理用の吸着剤として一定の成果を示した自己集積性の低分子有機物を実用化に繋げるため、『分散 吸着 分離 有価物の回収 再生』までの各処理操作における要素技術を抽出し、個々あるいは相互に関連させながら基礎研究を行うことで、高機能化と低コスト化を両立し、既存吸着剤を代替しうる競争力を持つ排水浄化技術を開発することを目的とするものである。

1年目は、まず浄化システム全体よりも吸着剤そのものの高機能化に注力した。最初に「分散性の向上」を目的とした基礎研究を行った。分散性を向上させるために、ポリエチレングリコール鎖等の親水基を結合することで表面物性を調整した新規の低分子有機物を合成し、分散性を向上させることに成功した。ただし、修飾前はナノチューブなどの比表面積が高い自己集積型ナノ構造体を形成していたが、修飾後はそれを維持できなかった。分散性が向上すると共に、ナノ

構造を形成することで高い吸着性能を維持することが可能な両親媒性分子を更に探索中である。また、エマルションの調整法に倣い、食品添加物など低環境負荷の乳化剤や高分子を併用することで、自己集積型ナノ構造体の分散性を向上させることにも成功した。

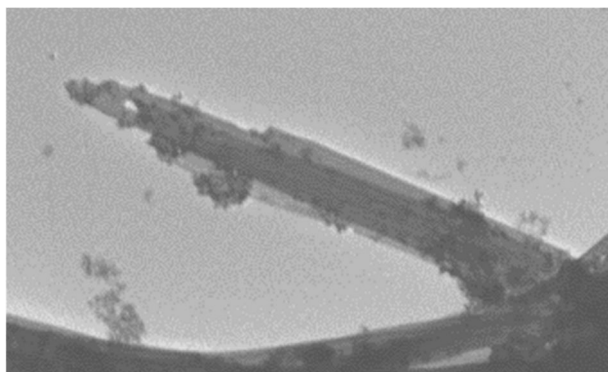
次に「吸着力の向上」を目的とした基礎研究を行った。特に、これまで能力不足であった水溶性有機物の吸着力を向上するため、新たな低分子有機物の分子設計および合成を行った。その中で、例えば親水部のグリシルグリシンにピリジル基を導入した低分子有機物が、フェノールなどの水溶性有機物に対して高い吸着力を持つことがわかった。また、疎水部としてオレイン酸など不飽和炭化水素を導入することで、芳香族化合物や油脂に対して吸着力が向上することも分かった。

2年目は、1年目に引き続き、浄化システム全体の最適化を考える以前に、吸着剤そのものの高機能化を目的として研究を進めた。特に、浄化システム全体の低コスト化の鍵となる「有価物の回収」と「再生」に注力して研究を進めた。

排水中の重金属類に特異的に吸着し、アルカリ金属やアルカリ土類金属には弱い吸着力しか持たない低分子有機物を新たに設計した。これらの分子を組み合わせて自己集積させたナノ構造体を繰り返し使用することで、排水中に存在する極微量の重金属を濃縮させることに成功した。吸着させた重金属はリン酸など試薬による刺激に応答して脱着させることが可能であった。また、重金属以外にも有機物質を吸着していた場合、刺激応答によって生じる自己集積性分子の再組織化に伴い、取り込んだ有機物質が放出されることも確認した。これにより、重金属の回収、有機物質の放出による低分子有機物の再生が可能になると期待できる。ただし、濃縮量は全吸着量の50%程度が限界であること、脱着には高濃度の試薬が必要であることから、引き続き改良を行った。

最終年度は、個々の要素技術としては『分離』の過程における「複合化」と「磁気分離」に関して研究を行う予定であったが、「磁気分離」の研究が想定通り進捗したため、当初の予定通り「複合化」については研究を行わなかった。また、1年目から3年目の研究成果を総括することで、企業等へ提案可能なレベルの高機能かつ低コストの排水浄化技術を完成させた。

磁気分離については、安価かつ簡便に製造可能なマグネタイト微粒子を中心に研究を推進した。本研究開発における自己集積性の低分子有機物が高い吸着力と分離性を両立するためには、数十ナノメートルからサブマイクロメートル程度の集合構造が良いことを見出していたことから、マグネタイト粒子もこれらのサイズを用いた複合化を検討し、数十ナノメートル程度のマグネタイト粒子が結合した自己集合構造体が、吸着力を損なわずに十分な分離性能を持つことを明らかにした。



3年間の要素技術の開発をまとめて、新たな排水処理技術のプロトタイプを完成させた。分子構造を設計した自己集積性低分子有機物をマグネタイトサブマイクロ粒子と複合化させることで、重金属や有害有機物に高い吸着力を持つだけでなく、磁気力により容易に分離可能であることがわかった。また、吸着剤の繰り返し使用により重金属等の濃縮ができることを明らかにし、更に、リン酸などの試薬により吸着した重金属等が回収できること、その結果、低分子有機物の再生が可能であることを明らかにした。

今後は、この技術をさらに発展させるとともに、国内外の展示会等で技術紹介を行うことで、企業や公共機関等との共同研究を目指していく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ding Wuxiao, Wu Dongwei, Kameta Naohiro, Wei Qingshuo, Kogiso Masaki	4. 巻 10
2. 論文標題 Moisture-responsive supramolecular nanotubes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 20321 ~ 20328
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8nr05748f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 小木曾真樹	4. 巻 41
2. 論文標題 自己組織化により形成する有機ナノ材料の開発と応用	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ペテロテック	6. 最初と最後の頁 642-646
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 小木曾真樹	4. 巻 43
2. 論文標題 水環境で内容物を徐放可能な有機ナノカプセルの開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 colloid & interface communication	6. 最初と最後の頁 38-40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masaki Kogiso, Masaru Aoyagi	4. 巻 61
2. 論文標題 Produced Water Treatment Using Self-assembled Organic Nanotubes as Adsorbents	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 44 ~ 49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1627/jpi.61.44	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 小木曾真樹	4. 巻 40
2. 論文標題 有機ナノチューブを用いた随伴水処理技術の開発	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ペトロテック	6. 最初と最後の頁 26-29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 小木曾 真樹、丁 武孝、原 雄介
2. 発表標題 水応答性をもつ有機ナノカプセルの開発
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小木曾 真樹、原 雄介
2. 発表標題 刺激応答性有機ナノカプセルの開発
3. 学会等名 第28回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 刺激応答性有機ナノカプセルの開発
2. 発表標題 小木曾 真樹
3. 学会等名 令和元年度 産総研 材料・化学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小木曾 真樹、丁 武孝、原 雄介
2. 発表標題 刺激応答性をもつ中空球状の有機ナノカプセル
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小木曾 真樹、丁 武孝、原 雄介
2. 発表標題 水応答性をもつ中空球状有機ナノカプセルの開発
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小木曾真樹
2. 発表標題 有機ナノチューブによる高塩濃度排水中の重金属吸着
3. 学会等名 第31回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 権田 俊一、他	4. 発行年 2020年
2. 出版社 (株)エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 1570
3. 書名 2020版 薄膜作製応用ハンドブック	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----