研究論文

β -シクロデキストリン架橋型吸着剤による フェノール樹脂製造工業廃水中からのフェノールの分離

山 崎 博 人*・松 井 久 子*・福 永 公 寿**

要 旨

ベータ-シクロデキストリン (β CyD) をジイソシアナート化合物と架橋重合反応させて高分子化した後、粒径 $\phi 75 \mu\text{m}$ 以下に粉碎して吸着剤を調製した。ジイソシアナート化合物としては、トルエン-2,6-ジイソシアナート (TDI) より、ヘキサメチレンジイソシアナート (HDI) を用いた吸着剤の方が良好な分離率を示した。吸着剤の成分組成は、 β CyD と HDI の仕込みモル比が 1 : 8 から成る吸着剤 (β CyD/HDI (1/8)) のフェノール分離率が最も優れていた。 β CyD/HDI (1/8) 吸着剤のフェノール包接速度は迅速であり、また、フェノール包接後の吸着剤をメタノールで再生した際、その包接能力は低下しなかった。さらに、同一フェノール廃水に対して、包接を 5 回積算すると、初期濃度 89 g/l のフェノール濃度を 117 mg/l にまで減ずることができた。同吸着剤を流動床に供したところ、連続的に包接試験を行うことができた。

キーワード：ベータ-シクロデキストリン、ヘキサメチレンジイソシアナート、トルエン-2,6-ジイソシアナート、フェノール分離、吸着剤

1. はじめに

フェノール樹脂の製造工程の廃水中には高濃度のフェノール類（フェノール、クレゾール、キシレノール）を含んでおり、このような環境汚染物質を基準値以上含む廃液を直接、河川や海に放流することは水質汚濁防止法によって厳しく規制されている。現在、フェノール類の処理は焼却と活性汚泥法の 2 種類の処理技術に基づいて行われている。前者は活性炭に吸着させ、あるいはおが屑や可燃性溶剤と混合して焼却炉の火室へ噴霧して焼却する方法で、多様な成分が含まれていても全ての成分を同時に処理できるが、排ガスや飛灰の問題のない焼却炉が必要である。一方、後者は生物化学処理による方法で、大量の廃水処理が可能であるが、極めて長期の処理時間が必要で、また、低濃度フェノール含有廃水に限定されるため、高濃度フェノール廃水の処理では装置の大型化の問題がある^{1, 2)}。そのため、高濃度フェノール廃水の処理技術の開発が求め

られている。そこで高濃度フェノール廃水からフェノール成分を効率良く分離し、廃水の再使用と、さらには分離したフェノール成分の再利用が可能な回収システムの開発を我々は検討している³⁾。

本研究ではこの回収システムにおける吸着剤の素材として次のような性質を有するベータ-シクロデキストリン (β CyD) に着目した。 β CyD は親水性の外表面と疎水性の空洞を有する環状構造のグルコースオリゴマーで、水中ではフェノールのような疎水性ゲスト分子をその空洞中に包接することができ、アルコール中ではその空洞中の包接分子を放出する⁴⁾。 β CyD は現在、この包接作用を利用した食品、医薬品、化粧品などの分野における商品に数多く実用されている⁵⁻⁸⁾。環境関連分野でも PCB やダイオキシン類といった土壤汚染物質を β CyD に包接、濃縮して土壌改質を行ったり⁹⁾、水中に含まれている内分泌攪乱物質を β CyD に吸着させて水質を改善すること¹⁰⁾、などに応用されている。

* 宇部工業高等専門学校物質工学科 Hirohito YAMASAKI, Hisako MATSUI

** 山口大学大学院理工学研究科 Kimitoshi FUKUNAGA

2006年9月27日受付

2006年12月26日受理

しかし、 β CyD は親水性であるため、そのままではフェノール回収システムの吸着剤として利用することはできないので、 β CyD 成分を水に不溶化させる必要がある。そのような既往の吸着剤としてはエピクロロヒドリン¹¹⁾ やジイソシアナート化合物^{12, 13)} による β CyD の架橋重合体がよく知られているが、それらによる吸着分離対象のフェノールには希薄濃度のニトロフェノール等がモデル的に用いられているにすぎない。そこで、本研究では β CyD と脂肪族あるいは芳香族のジイソシアナート化合物との架橋重合体を合成して、フェノール樹脂製造工場の 89 g/l の高濃度フェノール含有廃水（その他の成分： m -および p -クレゾール 3.3 g/l；キシレノール 0.44 g/l）からフェノールを包接分離および回収する方法を検討した。

2. 実験

2.1 試薬およびフェノール廃水

β CyD はメルシャン(株) (東京都) 製を用いた。架橋試薬は、ヘキサメチレンジイソシアナート (HDI) およびトルエン-2,6-ジイソシアナート (TDI) で、それぞれ東京理化学(株)製、キシダ化学(株)製の特級試薬である。触媒として東京理化学(株)製のジラウリン酸ジ- n -ブチル錫 (BTL)，溶媒としてキシダ化学(株)製ジメチルホルムアミド (DMF) を用いた。実験に用いたフェノール廃液は、明和化成(株) (宇部市) のフェノール樹脂製造工場の実廃水を用いた。高濃度フェノール含有廃水の組成は、フェノール 89 g/l、 m -および p -クレゾール 3.3 g/l、キシレノール 0.44 g/l、メタノール (MeOH) 99.5 g/l で、重合触媒の蔭酸を含むため pH 3.0 の弱酸性である。

2.2 β CyD 架橋型吸着剤の合成

ジイソシアナート化合物を用いた β CyD 架橋重合吸着剤の合成は、De Quan Li らの文献を参考にして行った¹²⁾。300 ml フラスコに β CyD 2.0 g、BTL 1 滴、DMF 15 ml を入れ、磁気撹拌しながら溶解させた。この溶液に所定量のジイソシアナート化合物を含む DMF 5 ml 溶液を少しずつ滴下し、70℃ の窒素雰囲気下で、撹拌しながら 24 時間架橋重合させた。反応の進行につれ白色の架橋ポリマーが析出した。これを 60℃ で真空乾燥した後、ボールミル (日陶科学(株)製ポットミル回転台 ANZ-50S) を用い、一昼夜以上の時間をかけて粒径 ϕ 75 μ m 以下に粉碎した。得られた各吸着剤の成分組成は元素分析より決定した。

2.3 バッチ試験による包接試験

2.2 で得られた吸着剤 1.0 g を秤量して 50 ml 三角フラスコに投入後、60℃ に加温して均一溶液にした高濃度フェノール含有工業廃水 5 ml と撹拌子を入れ、撹拌しながら 25℃ で保った。所定時間後、残留液とフェノール包接吸着剤を迅速に吸引ろ過により分離した。残留液はガスクロマトグラフィー (GC) 測定により、成分の定量分析に供した。

2.4 流動床による包接試験

所定量の吸着剤 (粒径 ϕ 2~3 mm) を、ガラス製カラム (内径: 40 mm, 高さ: 140 mm, 実容量: 176 ml) に充填し、60℃ に加温したフェノール廃水 250 ml を流速 0.95 ml/s でカラムの下方向から送液し、25℃ の恒温室内で操作した。残留フェノールの定量は流動中のフェノール廃水の一部をサンプリングし、これを GC 測定に供した。

2.5 各種分析

合成した種々の吸着剤の組成比は、PERIKIN ELMER 2400 II CHN 元素分析装置を用いて決定した。フェノールの定量分析には、水素炎イオン化ディテクタ FID-6 検出機器を備えた島津製作所(株)製ガスクロマトグラフ GC-6A PTF (キャリアガス: He) に、ガスクロ工業(株)製のガラスカラム (液相: Silicone OV-17, 固相 (吸着剤): Chromosorb WAW DMCS) を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 架橋型吸着剤の合成と包接試験評価

1 mmol の β CyD に対し、4~10 倍 mmol 量のジイソシアナート化合物を反応させ、 β CyD 架橋型吸着剤を合成した。結果を表にまとめる。例えば、 β CyD にジイソシアナート化合物として TDI を、仕込みモル比 β CyD : TDI = 1 : 4 (mol/mol) で反応させて得た吸着剤を β CyD/TDI(1/4) と以下略記する。ジイソシアナート化合物の種類にかかわらず、全ての反応条件において定量的に反応が進み、77~99 wt% の収率で白色の比較的硬い β CyD 架橋型吸着剤を得た。この場合、仕込み β CyD 量が減少するに伴い、吸着剤中の β CyD 成分含有量も同様に減少することが元素分析の結果からわかった。

種々の吸着剤 1 g に対して、フェノール廃水 5 ml を 25℃ で 2 時間撹拌して包接試験を行った。GC 分析結果より算出したフェノールの分離率と残留濃度を表にまとめる。全ての吸着剤は、76% 以上の高いフェノー

表 β CyD 架橋型吸着剤の調製とそのフェノール吸着性能

吸着剤	吸着剤の調製 ^{*1}			フェノール包接試験 ^{*2}		B/A
	吸着剤中の β CyD wt% A [$\times 10^4$ mol%]	成分含有量 ^{*3} (理論 wt%)	収 率 %	分離率 ^{*4} % B [$\times 10^3$ mol%]	残留濃度 (g/ℓ)	
β CyD/TDI (1/4)	59.8 [5.3]	(62.5)	98	76.2 [3.6]	(21.2)	7
β CyD/TDI (1/6)	49.5 [4.4]	(52.1)	77	77.9 [3.7]	(19.7)	8
β CyD/TDI (1/8)	44.4 [3.9]	(45.5)	91	80.3 [3.8]	(17.5)	10
β CyD/TDI (1/10)	37.2 [3.3]	(39.4)	99	79.3 [3.8]	(18.4)	12
β CyD/HDI (1/4)	59.5 [5.2]	(62.7)	99	88.1 [4.2]	(10.6)	8
β CyD/HDI (1/6)	48.6 [4.3]	(52.9)	87	89.7 [4.3]	(9.1)	10
β CyD/HDI (1/8)	42.4 [3.7]	(45.5)	87	90.5 [4.3]	(8.4)	12
β CyD/HDI (1/10)	38.5 [3.4]	(40.3)	99	89.6 [4.2]	(9.3)	12

* 1 : 実験項参照

* 2 : 吸着剤 (1.0 g) とフェノール廃液 (5 ml) を 50 ml 三角フラスコ中で攪拌子により攪拌しながら 25℃ で 2 時間保った

* 3 : CHN 元素分析装置により決定

* 4 : 分離率 (%) : フェノールの包接試験前後の濃度の差より算出。初期フェノール濃度 : 89 g/ℓ

ル分離率を示した。

興味深いことに、元素分析の結果より求められた吸着剤中の β CyD 成分の含有モル数 (A) と、包接試験で分離されたフェノールのモル数 (B) との比 (B/A) は、7～12倍もの大きな隔りがある。これは 1 分子の β CyD に対し、約 10 分子ものフェノールが吸着され、廃液から効率よく分離されたことを意味する。一般に β CyD は、1～2 個のフェノール類を包接することの可能な空洞のサイズを有している¹⁴⁾。したがって、フェノールの包接は β CyD の分子内の空洞のみならず、 β CyD とジイソシアナート化合物より新たに形成されたネットワーク空間 (β CyD の第 1 級水酸基とジイソシアナート化合物間の架橋反応が圧倒的と思われるが、第 2 級水酸基についてもある程度は架橋しているものと考えられる) によってもなされたものと考えられる (図-1)。その証拠に、CyD 成分として β CyD よりも空洞内径の小さい α CyD、逆に、その大きい γ CyD を、HDI と 1 : 8 の仕込みモル比で架橋させて調製した吸着剤は、それぞれ 89.2%、87.0% のフェノール分離率を示し¹⁵⁾、CyD の空洞サイズの大きさによる包接能力の目立った差は見出されな

かった。即ち、分離されたフェノールは、形成されたネットワーク空間に包接された割合が多くを占めることを先述の結果は示唆している。したがって、以降の包接という表現は、単なる β CyD 空洞内の包接のみならず、新たに形成されたネットワーク空間内への包接を併せた、つまり、吸着剤全体における包接を意味するものとする。

架橋剤のジイソシアナート成分を比較すると、TDI よりも HDI を用いた吸着剤の方が、高い分離率を示した。これは、TDI と β CyD が連結した場合、平面構造をもつフェニル基はアルキル鎖より高いので、新たに形成された網目の保持空間が狭くなり、そこにフェノールが入り難くなったためと思われる。反応時のジイソシアナート成分のモル比とフェノール分離率を見ると、TDI と HDI のどちらの場合でも β CyD に対し、8 モル倍量のジイソシアナート化合物を反応させて得た吸着剤が最も良好な分離率を示した。

本結果より、以後のフェノール包接試験は β CyD/TDI (1/8)、 β CyD/HDI (1/8) の 2 種類の吸着剤に絞って検討した。

図-1 β CyD を HDI で架橋重合した吸着剤の推定分子構造

3.2 吸着速度

包接試験を所定時間行った後のフェノール残留濃度を追跡することで、 β CyD 架橋型吸着剤の吸着速度を検討した。図-2 は 0～180 分間の経時変化におけるフェノール分離率のプロットである。 β CyD/HDI (1/8) 吸着剤ではわずか15秒で70%の分離率を示し、5分以降は90%のフェノール分離率で化学吸着平衡に達した。一方、 β CyD/TDI (1/8) 吸着剤においても15秒で75%の高速分離を実現したが、平衡に達するまでは1時間を要し、さらに平衡後のフェノール分離率は80%に留まった。両者を比較すると、明らかにジイソシアナート化合物として脂肪族を用いた方がフェノールの分離速度、分離率ともに優位であった。

3.3 包接能力の回復力

フェノール包接後の吸着剤において、MeOH での再生による包接能力の回復力を検討するために、包接試験後に固液分離したフェノール包接吸着剤を約50倍量の MeOH 中に投じ、フェノールをリリースさせた。一晩後に固液分離した吸着剤を60℃で真空乾燥して再び包接試験に供した。同一の吸着剤を用いて、包接・再生を5回繰り返した際のフェノールの分離率を求

図-2 β CyD 架橋型吸着剤のフェノール分離率の経時変化

50 mL三角フラスコに吸着剤1.0 gと工業廃水5 mLを入れ、搅拌しながら25℃で保ち、所定時間後の残留液中のフェノール濃度の変化を追跡し、フェノール分離率を算出した。工業廃液中の初期フェノール濃度：89 g/ℓ

め、吸着剤の包接能力の回復力の指標とした。吸着剤の再生回数に対する分離率のプロットを図-3に示す。両吸着剤において包接能力に劣化は見られず、ほぼ100%の再生率を継続し、吸着剤の包接能力を持続できた。

図-3 MeOHで再生した β CyD 架橋型吸着剤のフェノール分離率

50 ml三角フラスコに吸着剤1.0 gと工業廃水5 mlを入れ、攪拌しながら25℃で2時間保った。この吸着剤を約50倍量のMeOH中で一晩保ち、再生した。包接・再生の操作を同一の吸着剤に対し、5回繰り返した。工業廃液中の初期フェノール濃度：89 g/ℓ

図-4 β CyD 架橋型吸着剤の重量とフェノール分離率の関係

50 ml三角フラスコに所定量(1～4 g)の吸着剤と工業廃水5 mlを入れ、攪拌しながら25℃で2時間保った。残留液中のフェノール濃度を測定し、フェノール分離率を算出した。工業廃液中の初期フェノール濃度：89 g/ℓ

3.4 吸着剤量の影響

フェノール廃水5 mlに対し、包接試験時の吸着剤重量を1 g, 2 g, 3 g, 4 gと種々に変えた場合の分離率を検討した。結果を図-4に示す。両吸着剤において、吸着剤重量が多いほどフェノールの分離率が向上し、この場合も β CyD/HDI(1/8)吸着剤の方が優位であった。しかし、重量の増加に伴う分離率の向上効果は少なく、例えば β CyD/HDI(1/8)吸着剤において重量を3 gから4 gに増加させても、分離率の上昇は1%未満であった。

3.5 積算包接試験

2時間の包接試験を行った後、固液分離した後の残留液に対し、再生した吸着剤を加え2時間攪拌しながら保つ。このように同一の廃水に対し、再生した吸着剤で包接試験を積算し、残留フェノール濃度の変化を追跡した。積算回数に対する分離率と残留濃度のプロットを図-5に示す。両吸着剤において包接回数を積算することで、フェノール分離率が徐々に高くなった。この場合も β CyD/HDI(1/8)吸着剤のフェノール分離率が良好であり、5回目の積算包接でフェノール分離率は99.9%（残留濃度117 mg/ℓ）に達するまでの高分離能力を発揮した。

3.6 流動床による検討

粒径 ϕ 2～3 mmの β CyD/HDI(1/8)吸着剤を用いて流動床における包接能力を検討した。フェノール廃水250 mlに対し、35 gおよび50 gの吸着剤を流動床に

図-5 β CyD 架橋型吸着剤の積算包接試験によるフェノール分離性能

50 ml三角フラスコに吸着剤1.0 gと工業廃水5 mlを入れ、攪拌しながら25℃で2時間保った。残留液5 mlに対し、再生吸着剤1.0 gを添加し、2時間攪拌した。同一の廃水に対し、包接試験を5回積算した。工業廃液中の初期フェノール濃度：89 g/ℓ。

充填した。送液時間に対する分離率の変化のプロットを図-6に示す。両条件とも送液時間に伴いフェノール分離率は向上し、1時間後、吸着剤35 gおよび50 gにおけるフェノール分離率は、それぞれ57%（残留濃度39 g/ℓ）、69%（残留濃度28 g/ℓ）であった。粒径サイズが大きく異なることもあり、バッチ試験の分離率90%（残留濃度8.9 g/ℓ）にははるかに及ばなかったが、連続的に流動床で包接試験を行えた。

図-6 流動床に β CyD 架橋型吸着剤を充填した際のフェノール分離率

35 gあるいは50 gの吸着剤(粒径 ϕ 2~3 mm)を充填した流動床(実容量176 ml)に、工業廃水250 mlを流速0.95 ml/sで送液し、25℃の恒温室内で操作した。所定時間後に廃水をサンプリングしてフェノール濃度の変化を追跡し、フェノール分離率を算出した。工業廃液中の初期フェノール濃度：89 g/l

4. ま と め

- ・ β CyD をジイソシアナート化合物 (TDI, HDI) と高分子架橋し、粉碎して粒径 ϕ 75 μ m 以下の β CyD 架橋型吸着剤を調製した。
- ・89 g/l の高濃度フェノールを含む工業実廃液を用い、バッチおよび流動床における吸着剤の性能を評価した。
- ・仕込みモル比が β CyD : (ジイソシアナート化合物) = 1 : 8 (mol/mol) から成る吸着剤のフェノール分離率が優れており、架橋剤として脂肪族 HDI を用いて調製した吸着剤の方が、良好な分離性能を発揮した。
- ・ β CyD 架橋型吸着剤中の β CyD 含有モル数とフェノール吸着モル数との関係は、この吸着剤によるフェノールの分離が β CyD 空洞内への包接のみならず、吸着剤ネットワーク空間内への包接にもよっていることを示唆した。
- ・ β CyD/HDI(1/8) 吸着剤の包接速度は迅速であり、また、包接・再生による能力低下は認められなかった。さらに、包接を5回積算した場合、フェノール残留濃度を117 mg/l にまで減ずることが認められた。
- ・粒径 ϕ 2~3 mm の β CyD/HDI(1/8) 吸着剤を用い、

流速0.95 ml/s の流動床で連続的に包接試験を行うことができた。

謝辞：本研究は文部科学省科学研究費No.15710069(若手研究 B)により研究費の補助を受け遂行されたものであることを記し、謝意を表します。さらに、フェノール工業廃液ならびに β CyD (RINGDEX-B)をご提供いただきました明和化成(株)、メルシャン(株)に本誌面をお借りして感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Himmelstein K J, Fox R D and Winter T H : In-place regeneration of activated carbon, Chem eng prog, Vol.69, p.65-69 (1973)
- 2) Hashimoto K and Miura K : Intraparticle diffusivities in liquid-phase adsorption with nonlinear isotherms, J Chem Eng Jap, Vol.8, p.367-373 (1975)
- 3) 山崎博人, 福永公寿, 河津隆雄, 三吉亨介, フェノール化合物の除去方法, 特開2005-125193, H17-5-19
- 4) 池田 博, 上野昭彦 : シクロデキストリンの反応と分離・分析への応用, 科学と工業, Vol.62, No.10, p.585-589 (1998)
- 5) 田中 稔, 庄野利之 : シクロデキストリンの固定化とその応用, 科学と工業, Vol.56, No.11, p.2-8 (1982)
- 6) Harada K and Murakami T : Materials for chromatography for separation of bio-components, Bulletin of Research Institute for Polymers and Textiles, Vol.175, p.21-29 (1991)
- 7) 島田和子 : シクロデキストリンを利用した食品, 化学と教育, Vol.46, No.9, p.554-557 (1998)
- 8) 上釜兼人 : 高機能性シクロデキストリンの医薬への応用, 化学と教育, Vol.45, No.7, p.384-386 (1997)
- 9) 吉井英史 : 修飾シクロデキストリンの包接能を利用した土壤汚染物質の除去手法の開発, 化学工学論文集, Vol.27, No.2, p.153-157 (2001)
- 10) 村井省二 : シクロデキストリンポリマーによる環境阻害物質の吸着と回収, PETROTECH, Vol.26, No.3, p.191-194 (2003)
- 11) Kiji J, Konishi H, Okano T, Terashima T and Motomura K : Adsorption of organic species by a cyclodextrin epichlorohydrin network polymer, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, Vol.199, p.207-210 (1992)
- 12) Li D and Ma M : Nanosponges from inclusion chemistry to water purifying technology, CHEMTECH, Vol.29 (MAY), p.31-37 (1999)
- 13) 平井英史, 山本博志, 小宮山真 : 橋かけ架橋したシクロデキストリン膜による透析分離, 高分子論文集, Vol.43, No.2, p.109-112 (1986)
- 14) Stezowski J J, Jogun K H, Eckle E and Bartels K : Dimeric β -cyclodextrin complexes may mimic membrane diffusion transport, Nature, Vol.274, No.5671, p.617-619 (1978)
- 15) Yamasaki H, Makihata Y and Fukunaga K : Efficient phenol removal of wastewater from phenolic resin plants using crosslinked cyclodextrin particles, J Chem Technol Biotechnol, Vol.81, p.1271-1276 (2006)

Efficient Phenol Removal of Raw Industrial Wastewater from Phenolic Resin Plants using Crosslinked β -Cyclodextrin Adsorbent

Hirohito YAMASAKI, Hisako MATSUI, Kimitoshi FUKUNAGA

ABSTRACT

A series of sorbents with mean diameters no greater than $\phi 75 \mu\text{m}$ was prepared by a crosslinking reaction with β -cyclodextrin (β CyD) and diisocyanates followed by ball-milling. The sorbent synthesized with hexamethylene diisocyanate (HDI) as a crosslinker showed better phenol removal efficiency than that with toluene 2,6-diisocyanate (TDI). The greatest removal efficiency was achieved with β CyD/HDI (1/8) sorbent which was obtained by the crosslinking of β CyD with HDI in a 1 : 8 molar ratio. The removal of the phenolic compounds from the raw industrial wastewater was almost instantaneous and the sorbents were efficiently regenerated by the elution of the adsorbed phenols with methanol. The β CyD/HDI (1/8) sorbent effectively removed phenol from phenolic wastewater containing 89 g/L phenol to concentrations as low as 117 mg/L, using five times accumulated batchwise treatments. Adsorption by the use of a liquid-solid fluidized bed was also carried out.

Key Words : β -Cyclodextrin, Hexamethylene Diisocyanate, Toluene 2,6-Diisocyanate, Phenol Removal, Adsorbent

新刊紹介

『新・鉄道は地球を救う』

上岡直見 著
 (株)交通新聞社
 四六判 276頁
 定価1,890円
 2007年2月28日発行

「…本書ではCO₂の削減のみを関心の対象としているのではない。狭義の物理的な環境改善だけに注目しても、地球規模の気候変動の緩和を目的とした対策が、地域の環境の改善にも寄与する。

また社会全体として、交通に関する消費者の効用を低下させずに、交通に関わる負の側面（環境のほか、交通事故、自動車を利用できない人の移動の阻害など）を緩和する方策としても有効である…」

（「第2章」本文より）

目次

- 第1章 人間にとって交通とは
- 第2章 京都議定書目標達成計画と交通
- 第3章 都市・道路と交通の関わり
- 第4章 戦略的モダルシフト
- 第5章 鉄道の価値を「はかる」
- 第6章 コリドー・アプローチ
- 第7章 鉄道貨物の活用