

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5244474号
(P5244474)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int. Cl.		F I	
CO2F	1/28	(2006.01)	CO2F 1/28 A
BO1J	20/22	(2006.01)	BO1J 20/22 B
BO1J	20/34	(2006.01)	BO1J 20/34 G
BO3C	1/00	(2006.01)	BO3C 1/00 A

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-168339 (P2008-168339)	(73) 特許権者	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(22) 出願日	平成20年6月27日(2008.6.27)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(65) 公開番号	特開2010-5549 (P2010-5549A)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(43) 公開日	平成22年1月14日(2010.1.14)	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
審査請求日	平成23年3月22日(2011.3.22)	(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝
		(72) 発明者	村 井 伸 次 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性粒子およびそれを用いた水処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

磁性体粒子と、前記磁性体粒子の表面に担持された両親媒性基とを具備し、前記両親媒性基がアミノ基 - カルボキシ基のイオン結合を有するカルボキシレート基であり、前記アミノ基が磁性体粒子の表面側に担持されたものであることを特徴とする水処理用機能性粒子。

【請求項2】

前記両親媒性基に含まれる疎水性基が炭素数8以上のアルキル基である、請求項1に記載の水処理用機能性粒子。

【請求項3】

前記両親媒性基に含まれる疎水性基が芳香族基である、請求項1に記載の水処理用機能性粒子。

【請求項4】

前記磁性体粒子の平均粒子径が0.1~1000μmである、請求項1~3のいずれか1項に記載の水処理用機能性粒子。

【請求項5】

磁性体粒子がマグネタイトである、請求項1~4のいずれか1項に記載の水処理用機能性粒子。

【請求項6】

磁性体粒子にアルコキシシリル基およびアミノ基を含有するシランカップリング剤を反

応させて表面処理し、次いでハロゲン化炭化水素またはカルボン酸を反応させることにより、磁性体粒子の表面に両親媒性基が担持されたものである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の水処理用機能性粒子。

【請求項 7】

シランカップリング剤が 3 - アミノプロピルトリエトキシシランである、請求項 6 に記載の水処理用機能性粒子。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の水処理用機能性粒子を、不純物を含む水の中に分散させることにより、前記水処理用機能性粒子の表面に前記不純物を吸着させる工程と、不純物が吸着した水処理用機能性粒子を磁力を利用して収集し、回収する工程と、
を備えることを特徴とする、水処理方法。

10

【請求項 9】

前記の不純物を含む水が工業排水である、請求項 8 に記載の水処理方法。

【請求項 10】

前記の吸着後の水処理用機能性粒子を、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、n - ヘキサン、シクロヘキサン、およびそれらの混合物から選ばれるいずれか 1 種類の有機溶媒により洗浄して再生し、さらなる水処理に利用する請求項 8 または 9 に記載の水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、水質浄化や固液分離等を行なうのに有用な機能性粒子に関するものである。特に、本発明は被処理水中で分離すべき物質と結合させ、磁気分離技術により捕捉して、当該物質を被処理水中から分離するのに有用な機能性粒子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

昨今、工業の発達や人口の増加により水資源の有効利用が求められている。そのためには、工業排水などの廃水の再利用が非常に重要である。これらを達成するためには水の浄化、すなわち水中から不純物などを分離することが必要である。液体から不純物などを分離する方法としては、各種の方法が知られており、たとえば膜分離、遠心分離、活性炭吸着、オゾン処理、凝集による浮遊物質の除去などが挙げられる。このような方法によって、水に含まれるリンや窒素などの環境に影響の大きい化学物質を除去したり、水中に分散した油類、クレイなどを除去したりすることができる。これらのうち、膜分離はもっとも一般的に使用されている方法のひとつであるが、水中に分散した油を除去する場合には膜の細孔に油が詰まりやすく、膜の寿命が短くなり易いという問題がある。このため、水中の油類を除去するには膜分離は適切でない場合が多い。このため重油等の油類が含まれている水から、それらを除去する手法としては、例えば重油の浮上性を利用して、水上に設置されたオイルフェンスにより水の表面に浮いている重油を集め、表面から吸引および回収する方法、または、重油に対して吸着性をもった疎水性材料を水上に敷設し、重油を吸着させ回収する方法等が挙げられる。

30

40

【0003】

また、固液分離等を目的とし、フィルターを用いて被処理水を濾過して有機物などからなる不純物等（以下、簡単のために不純物という）を分離し除去する浄化装置が知られている。このような浄化装置においては、微細な開口部を有するフィルターを具備してなりそのフィルターを被処理水が通過するように構成される。被処理水中の不純物は、その投影面積（または投影直径）が、フィルターの開口部投影面積（または開口部径）よりも大きい場合は通過できずに捕捉分離され、フィルターを透過した水が浄化水として回収される。さらに、同じフィルターで処理を繰り返すと、フィルターの入口側に不純物が順次堆積し圧力損失が増大して通水量が低下するという問題が発生する。このような問題が発生した場合、処理をいったん停止し、フィルターに浄化水などを逆方向から流してフィルタ

50

ーに堆積した不純物を除去しなければならない。

【0004】

また、フィルターで分離できない微細な不純物を分離する必要がある場合には、凝縮剤によって、フィルターにより分離できる数百マイクロメートル程度の大きさの凝集体を形成させて、分離する。具体的には、被処理水に硫酸バン土やポリ塩化アルミニウム等の凝集剤を添加し、被処理水中にアルミニウムイオン等を発生させ、攪拌により不純物を凝集させる。相対的に大きい凝集体にすることによりフィルターで汚不純物を除去することができ、水質の高い浄化水を得ることができる。分離された凝集体は、スラッジとしてそのまま、あるいはコンポスト化されて、処分場や焼却場に運搬される。

【0005】

しかし、このようにフィルターを用いた分離方法では、いくつかの改良すべき点が存在する。

【0006】

まず、不純物が堆積したフィルターを洗浄水の逆流により洗浄し、その洗浄水と被処理物の混合水をスラッジとして分離部系から排除する構成であるため、一般的にスラッジの含水率が極めて大きくなる。ここでスラッジをトラックで処分場や焼却場に運搬する場合、コンポスト化する場合も含めて、運搬コストを下げるために含水率を小さくすることが好ましい。このためには一般的には遠心脱水機やベルトプレス機等の脱水手段を使用してスラッジの脱水処理が行われる。含水率の大きいスラッジの場合、脱水能力に優れた脱水手段が必要となり、その装置のコストや運転エネルギー費が増大する。

【0007】

また、分離処理を継続的に行う場合には、濾過処理、すなわち不純物のフィルターへの堆積、とフィルターに堆積した不純物の洗浄とを交互に行なう必要があり、濾過処理を定期的に中断する必要があり、処理量の低下を招くという課題があった。

【0008】

さらに、大量の被処理水の濾過を行なうには大面積のフィルターを使用しなければならず、浄化装置が大きくなるという問題がある。また、凝集剤を用いて回収する方法は、コストの面で不利となる。

【0009】

以上のように、フィルターを用いて不純物を除去する方法には改良の余地があった。

【0010】

一方、特許文献1に示されているように、磁性体粒子の表面に疎水性皮膜を形成させて磁性体粒子に油分吸着性を持たせ、それを水上に散布し、油分、すなわち不純物を吸着した磁性体粒子を水と共に汲み上げ、磁気分離浄化装置によって重油を回収する方法が検討されている。ここで、磁気分離浄化装置は磁気力によって磁性体粒子を集め、回収する装置である。

【0011】

また磁気分離浄化装置は、磁性体粒子に磁気力を作用させ分離回収を行うものであるが、表面に疎水性皮膜が形成されていない磁性体粒子を、凝集剤と共に被処理水中に添加し、被処理水中に含まれる非磁性物質を磁性体粒子と凝集させ、磁性体粒子を核とした凝集体を形成させ、磁気力によってそれを分離回収することもできる。このように、表面に疎水性皮膜を有する磁性体粒子を用いなくても、前処理を施すことによって磁気分離によって分離・回収することができる。

【0012】

しかし、本発明者らの検討によれば、特許文献1に記載されたような表面に疎水性皮膜を有する磁性体粒子は、表面が疎水性であるために被処理水への分散性が不十分であり、改良の余地があることがわかった。分散性が不十分であると、不純物が十分に磁性体粒子に吸着しないために、不純物除去も不十分になってしまう傾向にあった。

【特許文献1】特開2000-176306号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、上記のような課題を解決し、被処理水に含まれる不純物を効率よく、かつ低コストで分離可能な機能性微粒子、およびそれを用いた水処理方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明による機能性粒子は、磁性体粒子と、前記磁性体粒子の表面に担持された両親媒性基とを具備し、前記両親媒性基がアミノ基 - カルボキシル基のイオン結合を有するカルボキシレート基であり、前記アミノ基が磁性体粒子の表面側に担持されたものであることを特徴とするものである。

10

【0015】

また、本発明による水処理方法は、

前記の機能性粒子を、不純物を含む水の中に分散させることにより、前記機能性粒子の表面に前記不純物を吸着させる工程と、

不純物が吸着した機能性粒子を磁力を利用して収集し、回収する工程と、を備えることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、水処理において有用な機能性粒子、すなわち被処理水中に含まれる不純物、特に有機系の汚濁物を効率よく吸着し、吸着後には磁気を用いて高速分離できる、作業性のよい機能性粒子が提供される。さらに、本発明によれば、前記の機能性粒子を用いた、効率が良く、低コストの水処理方法が提供される。この水処理方法では、水中に浮遊している物質を吸着した機能性粒子を溶液に均一に分散した状態から磁気をつけることで1点に集中させることが容易であり、水を浄化するだけでなく、水中に浮遊している目的物質を回収することにも用いることができる。

20

【0017】

なお、本発明における機能性粒子は、表面に両親媒性基が担持されているために、水と油（不純物）との両方に対して親和性が高い。疎水性部分（すなわち親油性部分）により不純物と結合し、親水性部分の作用により水中における分散安定性が高い。この結果、不純物を吸着した機能性粒子は水中に安定に分散して懸濁状態となり、磁気により効率よく不純物を回収することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

機能性粒子

本発明の機能性粒子は、磁性体粒子と、前記磁性体粒子の表面に担持された両親媒性基とを具備したものである。この機能性粒子に用いられる磁性体粒子は、磁性体を含むものであれば、特に限定されるものではない。用いられる磁性体は、室温領域において強磁性を示す物質であることが望ましい。しかし、本発明の実施に当ってはこれらに限定されるものではなく、強磁性物質を全般的に用いることができ、例えば鉄、および鉄を含む合金、磁鉄鉱、チタン鉄鉱、磁硫鉄鉱、マグネシアフェライト、コバルトフェライト、ニッケルフェライト、バリウムフェライト、などが挙げられる。これらのうち水中での安定性に優れたフェライト系化合物であればより効果的に本発明を達成することができる。例えば磁鉄鉱であるマグネタイト (Fe_3O_4) は安価であるだけでなく、水中でも磁性体として安定し、元素としても安全であるため、水処理に使用しやすいので好ましい。また、磁性体粒子は、球状、多面体、不定形など種々の形状を取り得るが特に限定されない。用いるに当って望ましい磁性体粒子の粒径や形状は、製造コストなどを鑑みて適宜選択すれば良く、特に球状または角が丸い多面体構造が好ましい。鋭角な角を持つ粒子であると、表面を被覆するポリマー層を傷つけ、樹脂複合体の形状を維持しにくくなってしまふことがあるためである。これらの磁性粉は、必要であればCuメッキ、Niメッキなど、通常の

40

50

メッキ処理が施しされていてもよい。

【0019】

なお、本発明において磁性体粒子とは、その粒子がすべて磁性体で構成される必要はない。すなわち、非常に細かい磁性体粉末が樹脂等のバインダーで結合されたものであってもよい。また、磁性体粒子は、その表面が腐食防止などの目的で表面処理されていてもよい。すなわち、後述するように、最終的に得られる機能性粒子が、水処理において磁力によって回収される際に、磁力が及ぶだけの磁性体を含有することだけが必要である。

【0020】

また、磁性体粒子の平均粒子径は特に限定されないが、一般に $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ であればよく、好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ である。平均粒子径が過度に小さい場合、磁場による力が小さくなるために磁気による回収が困難になる可能性合があり、過度に大きい場合は比表面積が小さくなるために不純物の回収率が悪くなる可能性がある。ここで、平均粒子径は、レーザー回折法により測定されたものである。具体的には、株式会社島津製作所製のSALD-D S 21型測定装置(商品名)などにより測定することができる。また、そのほかX線回折測定、透過型電子顕微鏡(TEM)測定により測定することもできる。

10

【0021】

本発明による機能性粒子は、磁性体粒子の表面に両親媒性の有機基が担持されたものである。ここで、両親媒性の有機基とは、疎水性または親油性の部分と、親水性の部分との両方を具備した有機基を意味する。

20

【0022】

ここで疎水性部分とは、一般的には炭化水素鎖であり、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素のいずれであってもよい。また、親水性部分とは、極性の比較的高い基であり、具体的にはアンモニウム基($-N^+R^1R^2R^3$; $R^1 \sim R^3$ は水素または炭化水素基であって、少なくともひとつは炭化水素基である)、カルボキシレート基($RCOO^-N^+HR^4R^5$; R は炭化水素基、 $R^4 \sim R^5$ は水素または炭化水素基である)、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基、リン酸基などが挙げられる。

【0023】

本発明における両親媒性基は、前記の疎水性部分と親水性部分とを組み合わせたものである。すなわち、本発明における両親媒性基は、炭化水素鎖と、それに結合した親水性基とからなるものである。親水性基の結合箇所は特に限定されないが、磁性体粒子に結合したとき、磁性体粒子に近接した位置に親水性基があることが好ましい。このような構造をとることで、機能性粒子が水中に分散されたときに、機能性粒子から伸びた疎水性基で水中の不純物を捕捉し、機能性粒子の近傍にある親水性基で分散状態を維持することができる。特に、疎水性基が長い場合には、不純物を巻き込むように細くするため、不純物が脱離しにくくなるので好ましい。

30

【0024】

磁性体粒子の表面に、両親媒性基を担持させる方法は任意の方法を用いることができる。しかしながら、機能性粒子が被処理水中に分散されたときに、両親媒性基が磁性体粒子から脱離すると、被処理水が汚染されてしまう場合がある。したがって、両親媒性基が磁性体粒子の表面から脱離しないように磁性体粒子の表面に化学的に結合していることが好ましい。すなわち、磁性体粒子の表面に両親媒性基を担持させるためのひとつの方法は、両親媒性基を有する有機物を直接磁性体表面に反応させるものである。

40

【0025】

磁性体粒子が、マグネタイトなどの磁性体のみからなるものである場合、その表面は酸化物の酸素原子が露出している。したがって、その表面を適当に処理し、表面に水酸基を担持させることで、両親媒性基、またはその前駆体を有する有機物と反応しやすくすることができる。このように磁性体粒子の表面を処理する方法としては、エタノールなどの有機溶媒による洗浄、UV洗浄、プラズマ処理等が挙げられる。

【0026】

50

また、微細な磁性体粉末と樹脂などのバインダーとからなる組成物から形成された磁性体粒子を用いる場合には、バインダーに有機物と反応しえる官能基を導入しておくことで、両親媒性基を磁性体粒子と化学的に結合させることもできる。

【0027】

さらに、磁性体粒子の表面をカップリング剤により処理することも可能である。この方法では、磁性体粒子の表面にカップリング剤を反応させ、磁性体表面に化学結合したカップリング剤を介して両親媒性基を有する有機物を反応させたり、カップリング剤を両親媒性基の前駆体とし、それに別の有機物を反応させて両親媒性基を形成させたりするものである。これら方法によれば、磁性体粒子の表面に両親媒性基をより堅牢に固定することができ、被処理水の逆汚染を防げるので好ましい。

10

【0028】

なお、このようにカップリング剤を反応させて両親媒性基を磁性体粒子の表面に担持させる場合には、カップリング剤の反応に先立って、前記したように磁性体粒子の表面に洗浄などの処理により水酸基を形成させることが好ましい。このとき、磁性体粒子の表面に水酸基を形成させるために行う処理は、簡便であることからアルコール洗浄が好ましい。

【0029】

好ましいカップリング剤としては、磁性体表面への反応性や結合強度の観点から、アルコキシシリル基を有するシランカップリング剤が好ましい。特に、両親媒性基を構成する有機物との反応性の観点から、有機物と反応し得る官能基を有するシランカップリング剤が好ましい。有機物と反応性の官能基としては、アミノ基、アミン基、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン化アルキル基などが挙げられる。例えばアミノ基またはアミン基を有するシランカップリング剤としては、具体的には、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。これらのうち、特に、3-アミノプロピルトリエトキシシランが好ましい。

20

【0030】

これらのアミノ基を有するシランカップリング剤で磁性体粒子表面を処理して、その表面にアミノ基を担持させ、このアミノ基に炭化水素鎖（すなわち疎水性部分）を有するハロゲン化炭化水素と反応させることにより、両親媒性基を磁性体粒子表面に担持させることができる。このような反応により、形成される両親媒性基は、磁性体粒子に近接した位置にアンモニウム塩構造を有し、それを介して炭化水素基を有するものである。この両親媒性基は、言い換えれば、炭化水素基を有するアンモニウム基である。また、同様にアミノ基に炭化水素鎖を有するカルボン酸と反応させることにより、磁性体粒子に近接した位置にアミノ基-カルボキシル基のイオン結合を有し、それを介して炭化水素基を有する両親媒性基を形成させることもできる。この両親媒性基は、炭化水素基を有するカルボキシル基であるともいえる。

30

40

【0031】

このような方法に用いることができるハロゲン化炭化水素としては、ハロゲン化脂肪族炭化水素あるいはハロゲン化芳香族炭化水素が挙げられる。ハロゲン化脂肪族炭化水素としては、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、イコサン、ヘンイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、ペンタコサン、ヘキサコサン、ヘプタコサン、オクタコサン、ノナコサン、トリアコサン等の分岐あるいは直鎖状の炭化水素の水素がハロゲン原子により置換されたものが挙げられる。これらの中で特に好ましいものは、飽和あるいは不飽和炭化水素の末端にハロゲン原子が結合した1級のハロゲン化脂肪族炭化水素基である。ハロゲン原子はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子の

50

いずれであってもよいが、特に塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられる。

また、ハロゲン化芳香族炭化水素としては、ベンジルクロリド、1,2-、1,3-、または1,4-ジクロロベンゼン、1-または2-クロロメチルナフタレン、9-クロロメチルアントラセン、あるいは1,4-または1,5-ジクロロナフタレン等が挙げられる。これらの塩素原子は、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素原子で置き換えられてもよい。

【0032】

また、アミノ基にカルボン酸を反応させて両親媒性基を形成させる場合、用いることができるカルボン酸としては、飽和脂肪族カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸などが挙げられる。飽和脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸、ドコサン酸、テトラドコサン酸、ヘキサドコサン酸、オクタドコサン酸などのモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのジカルボン酸が挙げられる。また、ポリメタクリル酸、アクリル酸などのポリマー状カルボン酸も挙げることができる。カルボキシル基を2以上有するカルボン酸を用いた場合、これらのカルボン酸は、それぞれアミノ基などと反応し、分子鎖の末端がそれぞれアミノ基に結合するものと考えられる。

【0033】

不飽和脂肪族カルボン酸としては9-ヘキサデセン酸、cis-9-オクタデセン酸、cis,cis-9,12-オクタデカジエン酸、9,12,15-オクタデカントリエン酸、6,9,12-オクタデカトリエン酸、9,11,13-オクタデカトリエン酸、8,11-イコサジエン酸、5,8,11-イコサトリエン酸、5,8,11-イコサテトラエン酸、cis-15-テトラドコサン酸などが挙げられる。

【0034】

芳香族カルボン酸としては、安息香酸、メチル安息香酸、キシリル酸、プレーニチル酸、 -イソジュリル酸、 -イソジュリル酸、 -イソジュリル酸、 -トルイル酸、ヒドロケイ皮酸、サリチル酸、 -、m-、またはp-アニス酸、1-ナフタレンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸、9-アントラセンカルボン酸などのモノカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのジカルボン酸が挙げられる。さらにヘミメリト酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、プレーニト酸ピロメリト酸などの多価カルボン酸なども挙げられる。

【0035】

なお、一般に疎水性基としては炭素数が8以上30以下、好ましくは10以上18以下の脂肪族基、炭素数6以上、好ましくは8以上、の芳香族基などが挙げられる。なお、ここでいう脂肪族基または芳香族基の炭素数は、それを有する有機物がカルボン酸である場合にはカルボキシル基の炭素数を含めたものである。

【0036】

また、カップリング剤として、アミノ基などの代わりに、水酸基を有するカップリング剤を用い、その水酸基の一部に、疎水性基である炭化水素基を有するハロゲン化炭化水素を反応させることによっても、磁性体粒子表面に疎水性基および親水性基を担持することができる。この場合、ハロゲン化炭化水素と反応せずに残っている水酸基は、そのまま機能性粒子の表面に担持された親水性基として作用しえる。

【0037】

水処理方法

本発明による水処理方法は、不純物を含む水から、不純物を分離するものである。ここで、不純物とは、処理しようとする水に含まれており、その水を利用するに当たって除去すべきものを意味する。また、このように被処理水から分離する有機物を便宜的に不純物と呼んでいるが、その有機物を再利用するために分離するものであってもよい。

【0038】

本発明においては、機能性粒子の表面に担持された両親媒性基の疎水性部分によって、被処理水中の油類などの有機物を吸着する。したがって、本発明における水処理方法は、不純物として有機物、特に油類を含む水を処理するものであることが好ましい。ここで油類とは、一般に常温において液体であり、水に難溶性であり、粘性が比較的高く、水よりも比重が低いものをいう。より具体的には、動植物性油脂、炭化水素、芳香油などである。これらは、脂肪酸グリセリド、石油、高級アルコールなどに代表される。これらの油類はそれぞれ有する官能基などに特徴があるので、それに応じて樹脂複合体を構成するポリマーを選択することがこのましい。

【0039】

本発明による水処理方法は、まず、前記の不純物を含む水の中に、前記の機能性粒子を分散させる。機能性粒子の表面には両親媒性が担持されており、その疎水性部分と不純物との親和性により、不純物が機能性粒子に吸着される。本発明による機能性粒子の吸着率は、不純物濃度や分散させる機能性粒子の添加量にも依存するが、非常に高いものである。具体的には、十分な量の樹脂複合体を添加した場合には、一般に80%以上、好ましくは97%以上、より好ましくは98%以上、最も好ましくは99%以上の不純物が樹脂複合体の表面に吸着される。

【0040】

機能性粒子の表面に不純物を吸着させた後、機能性粒子が収集および回収され、水から不純物が除去される。ここで、機能性粒子を収集する際には、磁力が利用される。すなわち、コアに用いられている磁性体粒子が磁石により吸引されるので、機能性粒子を簡単に収集および回収することができる。ここで、重力による沈降や、サイクロンを用いた遠心力による分離を、磁気による分離と併用することも可能であり、それらの併用により、作業性を改善し、さらに迅速に回収をすることが可能となる。

【0041】

水処理の対象とされる水は特に限定されない。具体的には工業排水、下水、生活排水などに用いることができる。処理しようとする水に含まれる不純物濃度も特に限定されないが、過度に不純物濃度が高い場合には、機能性粒子が多量に必要となるため、別の手段により不純物濃度を下げてから本発明による水処理方法に付すほうが効率的である。具体的には、本発明による水処理方法は、不純物濃度が1%以下の水に用いることが好ましく、0.1%以下の水に用いることがより好ましい。

【0042】

処理後に回収された機能性粒子は、再生して再利用することも可能であり、再生するためには吸着された不純物を機能性粒子表面から除去することが必要である。このような不純物除去を行うためには、溶媒による洗浄を用いることが好ましい。この場合に用いられる溶媒は、粒子表面の両親媒性基を破壊せず、不純物を溶解しえる溶媒、たとえばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、n-ヘキサン、シクロヘキサンおよびそれらの混合物を用いることが好ましい。また、それ以外の溶媒であっても、不純物の種類、ポリマーの種類に応じて利用が可能である。

【0043】

本発明を諸例を用いて説明すると以下の通りである。本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0044】

実施例 1

磁性体粒子(平均粒子径10 μ m)を準備し、その表面を洗浄して、水酸基を形成させた。具体的には、エタノール中に磁性体粒子を添加し、室温で攪拌した後、5,000rpmで3分間遠心分離を行って上澄みを除去した後、さらに超純水で同様に3回洗浄を行った。その後、100 $^{\circ}$ Cで30分乾燥させ、完全に水分を除去した

【0045】

次に精製された磁性体粒子に、3 - アミノプロピルトリエトキシシランを反応させた。すなわち、洗浄された磁性体粒子 3 g に大過剰の 3 - アミノプロピルトリエトキシシランを加え室温で 10 時間反応させた。反応後、未反応 3 - アミノプロピルトリエトキシシランをエタノールで 3 回、超純水を用いて 3 回洗浄した。

【 0 0 4 6 】

IR 測定装置を用いて、表面処理された磁性体粒子の観察を行った。用いた測定方法は Attenuated Total Reflection 法 (ATR 法) である。Si - O (800 ~ 1100 cm^{-1})、O - H (3500 ~ 3900 cm^{-1}) のピークが観察された。

【 0 0 4 7 】

さらに表面処理後の磁性体粒子の IR を測定したところ、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン由来の C - H (2982 ~ 2822 cm^{-1}) のピークが観察されたことから、磁気微粒子表面にシリル基を介してアミノ基が導入されたことを確認した。

【 0 0 4 8 】

得られた表面処理後の磁性体粒子を無水のテトラヒドロフラン (THF) 中に分散させ、これに大過剰のオクタン酸を加え、2 時間攪拌した。反応後、未反応オクタン酸を THF と超純水を用いてそれぞれ 3 回洗浄して、粒子の表面にカップリング剤を介してカルボン酸が結合した機能性粒子を得た。

【 0 0 4 9 】

得られた機能性微粒子の平均粒子径は、X 線回折測定、透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定のいずれにおいても 10 μm と決定でき、また表面修飾したことで粒子の形状になんら影響のないことが確認された。

【 0 0 5 0 】

水 20 ml、油 70 μl を含む 50 ml の比色管に得られた機能性粒子 0.1 g を加え、1 分間振とうさせて油を機能性粒子に吸着させた。この試料の 600 nm の光透過率を測定して、水に対する分散性を評価した。光透過率は 10 % であり、機能性粒子は均一に分散していることがわかった。

【 0 0 5 1 】

比色管から磁石を用いて機能性粒子を除去し、代替フルオロカーボン溶媒 H - 997 (商品名：堀場製作所株式会社製) を 10 ml 加えて未吸着の油を抽出し、油分濃度計 O C M A - 305 (商品名：堀場製作所株式会社製) で未吸着の油の濃度を測定した。この未吸着の油の濃度から、添加した油の全量に対する未吸着油濃度の割合を産出した。その結果、未吸着の油の濃度は 2.9 % であった。

【 0 0 5 2 】

実施例 2

オクタン酸をデカン酸に変更した以外は実施例 1 と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【 0 0 5 3 】

実施例 3

オクタン酸をテトラデカン酸に変更した以外は実施例 1 と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【 0 0 5 4 】

実施例 4

オクタン酸をステアリン酸に変更した以外は実施例 1 と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【 0 0 5 5 】

実施例 5

オクタン酸を安息香酸に変更した以外は実施例 1 と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【 0 0 5 6 】

10

20

30

40

50

実施例 6

オクタン酸を2-ナフタレンカルボン酸に変更した以外は実施例1と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【0057】

比較例 1

オクタン酸をプロピオン酸に変更した以外は実施例1と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。プロピオン酸は、その炭素数が3であり、本発明においては疎水性基の範囲外である。

【0058】

比較例 2

オクタン酸をヘキサン酸に変更した以外は実施例1と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。ヘキサン酸は、その炭素数が6であり、本発明においては疎水性基の範囲外である。

【0059】

比較例 3

精製された磁性体粒子に、デカントリエトキシシランを反応させた。すなわち、洗浄した磁性体粒子3gに大過剰のデカントリエトキシシランを加え室温で10時間反応させた。反応後、未反応デカントリエトキシシランをエタノールで3回、超純水を用いて3回洗浄した。実施例1と同様の方法で評価した。

【0060】

得られた結果は表1に示すとおりであった。

【0061】

炭素数が8以上のカルボン酸を用いた場合(実施例1~4)は、油の吸着能が優れていること、分散性についても優れていたことが判明した。また、芳香族カルボン酸を用いた場合も吸着性と分散性が優れていることがわかった(実施例5および6)。

【0062】

炭素数が6個以下のカルボン酸を用いた機能性粒子(比較例1および2)は分散性は優れているものの、油の吸着性は不十分であった。また、官能基を持たないアルキル基で修飾した磁性体粒子(比較例3)は油の吸着性は優れているものの、分散性は劣っていた。

【0063】

【表1】

表1

	未吸着油濃度割合(%)	分散性
実施例1	2.9	良
実施例2	2.0	良
実施例3	1.8	良
実施例4	1.8	良
実施例5	6.0	良
実施例6	2.9	良
比較例1	40.0	良
比較例2	34.0	劣
比較例3	3.0	劣

【0064】

実施例 7

実施例1と同様にして、磁性体粒子に3-アミノプロピルトリエトキシシランを反応させ、エタノールおよび超純水で洗浄した、表面処理をした磁性体粒子を得た。この磁性体粒子を無水のテトラヒドロフラン(THF)中に分散させ、これに大過剰の1-プロモデカンを加え、2時間攪拌した。反応後、未反応1-プロモデカンをTHFと超純水を用いてそれぞれ3回洗浄して、粒子の表面にアンモニウム塩が結合した機能性粒子を得た。

得られた機能性粒子を用いて、実施例1と同様の方法で評価した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

実施例 8

1 - ブロモデカン を 1 - ブロモドデカン に変更した以外は実施例 7 と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【 0 0 6 6 】

実施例 9

1 - ブロモデカン を 1 - ブロモテトラデカン に変更した以外は実施例 7 と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【 0 0 6 7 】

実施例 1 0

1 - ブロモデカン を ステアリルプロマイド に変更した以外は実施例 7 と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【 0 0 6 8 】

実施例 1 1

1 - ブロモデカン を ベンジルクロリド に変更した以外は実施例 7 と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【 0 0 6 9 】

実施例 1 2

1 - ブロモデカン を 1 - クロロメチルナフタレン に変更した以外は実施例 7 と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【 0 0 7 0 】

比較例 4

1 - ブロモデカン を 1 - クロロブタン に変更した以外は実施例 7 と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【 0 0 7 1 】

比較例 5

1 - ブロモデカン を 1 - クロロヘキサン に変更した以外は実施例 7 と同様にして機能性粒子を合成し、同様の方法で評価した。

【 0 0 7 2 】

本発明による機能性粒子（ハロゲン化アルキルの炭素数が 1 0 個以上の場合：実施例 7 ~ 1 0 ）は、油の吸着能が優れていること、分散性についても優れていたことが判明した。また、疎水性基として芳香族基を有する場合（実施例 1 1 および 1 2 ）も吸着性と分散性が優れていることがわかった。

【 0 0 7 3 】

一方、炭素数が 6 個以下のハロゲン化アルキルを用いた場合（比較例 4 および 5 ）は分散性は優れているものの、油の吸着性は不十分であった。

【表 2】

表2

	未吸着油濃度割合(%)	分散性
実施例7	2.9	良
実施例8	2.6	良
実施例9	1.2	良
実施例10	0.9	良
実施例11	2.8	良
実施例12	2.7	良
比較例4	38.0	劣
比較例5	36.0	劣

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 河野 龍興
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 藤枝 新悦
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 深谷 太郎
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 辻 秀之
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 鈴木 昭子
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 足利 伸行
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 山本 吾一

- (56)参考文献 特開2004-344714(JP,A)
特開2007-258622(JP,A)
特開昭57-209637(JP,A)
特開昭50-051485(JP,A)
特開2005-296942(JP,A)
Xue-Yong Liu et al, Synthesis of amphiphilic magnetic microsphere by dispersion copolymerization of styrene and poly(ethylene oxide) macromonomer, Polymer International, 2003年, 52, pp.235-240
Laura Burgos-Asperilla et al, Novel magnetic organic-inorganic nanostructured materials, Journal of Materials Chemistry, 2007年 6月25日, 17, pp.4233-4238

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/00
B01J 20/00
JSTPlus(JDreamII)