

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名 = バイオマスの高機能化とめっき廃液の最適な資源循環システムの構築

研究番号= K1705, K1832, K1949

国庫補助金精算所要額 (円) =65,840,567

研究期間 (西暦) = 2005-2007

代表研究者名 = 馬場 由成 (宮崎大学)

共同研究者名 = 大島達也、大栄 薫、中島 暉 (宮崎大学)、
岩熊美奈子 (都城高専)、吉玉和生 (吉玉精鍍 (株))

研究目的

現在、めっき廃液は銅、亜鉛、ニッケル等の有価金属を大量に含んでいるにも関わらず、クロムや鉛等の有害重金属を含んでいるため有害難処理廃棄物となっており、スラッジとして埋め立て廃棄処分されている (九州地区: スラッジの発生量約 3 千トン/年、処理費用約 1 億円/年)。しかしながら、産業廃棄物の埋め立て地の容量は 4-5 年と言われており、めっきスラッジの中間処理による減容化とリサイクル技術の開発が急務となっている。一方、金やパラジウム等の貴金属めっき廃液は、微量な貴金属の回収技術が遅れているため、そのまま排水されている状況である。

本研究の目的は、このように大量に発生している金属含有めっき廃液から有害重金属や貴金属等の有価金属を選択的に除去・回収することによって、スラッジの減量化と廃棄物の資源化技術の開発を行うと共に、農業、漁業や食品加工業から大量に発生しているバイオマス廃棄物の重金属や貴金属に対する吸着機能を最大限に発現することにより、ppb から ppm オーダーの有害物質及び貴金属の簡便かつ高選択的で高効率な除去・回収を行い、それらを用いた高度な分離・回収プロセス技術を開発することによって、バイオマス廃棄物の資源化・資源循環システムを同時に達成することである。

研究方法

めっき廃液中の有害金属や貴金属イオンの除去や回収のための吸着材の開発を行うために、目的金属イオンに対する高い吸着選択性および高い吸着速度を有する吸着材の分子設計および細孔構造設計を行い、それらの最適化を行った。さらに高選択性を発現するための分子インプリント法、簡易型グラフト重合法の開発、ならびに吸着材の形状の最適化 (貫通孔を有する超多孔性球状体、繊維、中空糸および膜技術の開発) について検討した。これらの

研究戦略を以下に述べる。

【研究戦略その1】工業用吸着材の素材となるバイオマス廃棄物の選択

生物は、大気圏や水圏から炭素、酸素、窒素を固定化し、自分の骨格を形成したり、自分の身を守るための化合物を生成したりしている。この中には人工的な合成が不可能に近いものも多く存在している。このようなバイオマスは農業、水産業、食品加工業などから大量に廃棄されており、フェノール水酸基、アルコール水酸基、カルボン酸、アミノ基を含んだものも多くある。これらの官能基は、それ自体が金属イオンとの親和性が高く、しかも反応活性が高いことから化学修飾にも有利である。これに加えて吸着材担体(素材)の細孔構造特性や表面特性も重要である。すなわち、以下のような素材を選ぶことが重要となる。

- (i) 親水性であり、物理的・化学的に安定であること
- (ii) 金属イオンとの相互作用ができる部位と、架橋するための官能基の2種類の部位を有していること
- (iii) 表面構造や表面特性が自由に設計でき、化学修飾が容易なこと
- (iv) 安価なこと

我々は新しいキレート樹脂の開発のために、このような条件を兼ね備えた様々な素材を検討した。例えば、ミカン果皮に含まれるペクチン酸、昆布等に含まれるアルギン酸、柿渋タンニン・樹皮、およびカニやエビ殻にあるキチン・キトサンを選択した。その結果、それ自身がキレート形成能を有しており、しかも耐久性に優れたキチン・キトサンが、吸着材の素材として今までになく高い機能性材料であることを明らかにした。特に、工業化を目指す際には、吸着材の素材として安価なキチンを原料とするのか、キトサンを原料とするのかも考慮して出発原料を厳選すべきである。以下に、キチン・キトサンを素材とした吸着材を開発するための我々の研究戦略を示す。

【研究戦略その2】キチン・キトサンを素材とした高選択的吸着材の分子設計

目的金属イオンに対して高い選択性を示す吸着材を開発するための最初のステップは、HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) 則に従って配位原子を選ぶことである。例えば、 Cu^{2+} に対しては窒素原子を含む配位子を導入し、一方、 Pd^{2+} に対しては硫黄原子を含む配位子を組み込めば、高い選択性を得ることができる。このように配位子の種類により、対象とする金属イオンとの親和力に著しい差があり、これがキレート吸着材の選択性を決定する大きな支配因子となっている。本プロジェクトで吸着材の素材として利用したキチン・キトサンは、多糖類の中で唯一の塩基性の天然多糖類であり、環境にやさしい資源循環型の機能性材料として注目される。

- ① キトサンのアミノ基 ($-\text{NH}_2$) を、目的金属イオンとキレート錯体を形成するための一つの配位原子とし、6位の炭素の第一級アルコールを架橋部位として利用する。
- ② 目的金属に対して高選択性を発現するには、新たに導入される配位原子の種類 ($-\text{NH}$ -, $-\text{S}$ -, $-\text{O}$ - 等)、あるいはそれらの組み合わせが一つの重要なポイントである。
- ③ それに加えて二つめの配位原子を、いかにキレート環を形成しやすい位置に配置でき

るかが極めて重要である。安定なキレート形成場を形成するためには、5員環や6員環のキレート環を形成するように配置し、分子設計されなければならない。

- ④ 工業的な利用に有利なように、大量のキレート配位子を導入する方法として、溶液中で簡単に操作できる簡易型のグラフト重合法の開発を行う。

【研究戦略その3】キチン・キトサンを素材とした高選択的吸着材の細孔構造設計の最適化

新規な吸着プロセスを工業化するためには、目的金属イオンに対して高い吸着選択性・高い吸着容量・速い吸着速度等の要素が重要である。そのためには吸着材の細孔構造設計（幅広い細孔径、貫通孔、大きな比表面積）が重要であり、適切な形状あるいは親水性・疎水性バランス等の最適化が必要である。

- ① 各種有機酸に溶解したキトサン溶液の W/O エマルションを作製し、キトサン水溶液を脱水・濃縮することにより、真球状体の多孔性キトサン微粒子を作製する。有機酸の種類によって、その多孔性の細孔構造を制御する方法を確立する。
- ② 浸透圧差を利用した O/W/O エマルション法による大きな貫通孔の孔径制御法を確立し、実用的吸着材として貫通孔および細孔構造の役割を明らかにする。エマルションの内殻油相の大きさが重要となる。
- ③ キトサンは各種有機酸に容易に溶解するため、キトサンを真球状体、繊維、中空糸および膜に成形することによって、その分離機能性・操作性を十分発揮できる形態およびそれらの細孔構造の最適化を行う。このことによって、高速分離が可能となり、工業化への展開が期待される。

【研究戦略その4】各吸着材による金属イオン吸着選択性およびめっき廃液資源化への応用

バイオマス廃棄物をめっき廃液等の工業用吸着材として活用するためには、高い耐久性、優れた吸着性能（高選択性・高速除去・高速回収・高い吸着容量）、再利用可（吸着反応の可逆性）を発現するための手法・工夫が重要であるが、一方ではコストパフォーマンスも考慮しなくてはならない。これらの解決策としての研究戦略を以下に示す。

- ① 原料として安価なキチンを出発原料とし、これを各種の架橋剤を用いて架橋後、脱アセチル化により架橋キトサン樹脂を合成する。これを基体とすることによって、ワンステップで新規のキレート配位子を導入することが可能となる。
- ② 架橋キトサン樹脂へのキレート配位子導入のしやすさは、架橋剤の種類、すなわち、メチレン鎖長の違いによって異なり、その最適化が重要となる。
- ③ キチンやキトサンを基体として数種類の新規なキトサン誘導体を合成し、これらによる擬似めっき廃液からの金属イオンの吸着選択性を検討する。
- ④ 微量な金・パラジウムを完全回収するために分子インプリント法を適用するが、パラジウムや金を鋳型とするのではなく、安価で同様な錯体構造をとるニッケルや銅を鋳型としたキトサン誘導体樹脂を合成し、それらが形成する平面4配位構造を認識できるか、その可能性を探る。
- ⑤ 我々が新たに開発した「架橋反応とキレート配位子導入を同時に達成する簡易型合成

プロセス」の最適化を行う。このときの重要な点は、両末端に架橋反応部位を持ち、しかも架橋剤の中にキレート配位原子を有していることである。

- ⑥ 吸着容量・吸着速度の革新的な向上を目指し、O/W/O エマルションを用いて、貫通孔を有した超多孔性のキトサン球状体の製造プロセスの最適化を行う。この実現によって、パーフュージョンクロマトグラフィー*による除去・分離・回収システムを確立する。

*）貫通孔の大きな細孔（数 μ ）を有しており、本吸着材をクロマトグラフィーに応用したとき、空塔流速を 100 h⁻¹ 以上の値で操作することが可能な分離操作であり、最近注目されている高速分離・精製方法である。

本研究で開発した新規吸着材の分離・回収のための対象金属を、本プロジェクトでは以下のようなめっき廃液等を設定した。

- ① 無電解めっき廃液からニッケルあるいは銅の回収
- ② 微量パラジウム含有銅めっき廃液中からのパラジウムの回収
- ③ 亜鉛めっき廃液に微量含まれるクロム(III)の除去
- ④ めっき廃液中の微量のカドミウム(II)の除去
- ⑤ クロム(VI)含有めっき廃液中に大量に存在する有価金属である亜鉛の回収
- ⑥ 亜鉛めっき浴からの不純物である鉄イオンの除去
- ⑦ めっき廃液や亜鉛精錬残渣からのインジウム(III)およびガリウム(III)の選択的回収
- ⑧ めっき廃液中に微量含まれる金、パラジウムの高選択的および高速回収材の開発およびパーフュージョンクロマトグラフィーへの応用

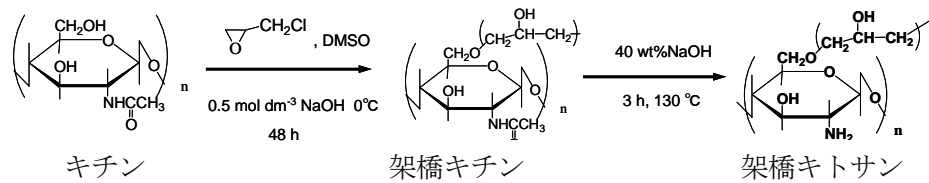
結果および考察

[I]キチン・キトサンを素材とした高選択的吸着材の分子設計および細孔構造設計の最適化

上述した研究戦略にしたがって新規キトサン誘導体の開発と、それらをめっき廃液からの回収材・除去材としての応用を展開し、新たに合成した吸着材の評価（吸着選択性、吸着容量、吸着速度）を吸着材のキレート配位子の種類や細孔構造と関連付けながら検討し、それらの実用化を目指した。

(1) キチンを出発原料とした架橋キトサンおよび架橋キトサン誘導体の合成法の最適化

キチンから出発するメリットは、架橋の際にアミノ基の保護が必要ないことである。キチンの化学構造から明らかなように、キチンを出発原料とすることによってアミノ基を保護する必要もなく架橋でき、従来法のシッフ塩基を用いてキトサンのアミノ基を保護する方法に比べて合成ステップが簡略化できた。各種キトサン誘導体の出発原料となる架橋キトサンの合成法スキームを以下に示す。架橋剤種類（反応部位、メチレン鎖長）の影響も検討した。



さらに、この架橋キトサンを出発原料とし、上述しためっき廃液からの金属イオンの選択的回収・除去のための各種架橋キトサン誘導体を開発した。一例としてピリジン環、ホスホン酸、システインおよびメルカプト酢酸をワンステップで導入した架橋キトサン誘導体の化学構造を示した。また、グラフト重合によりこれらの2-3倍の官能基の導入に成功した。

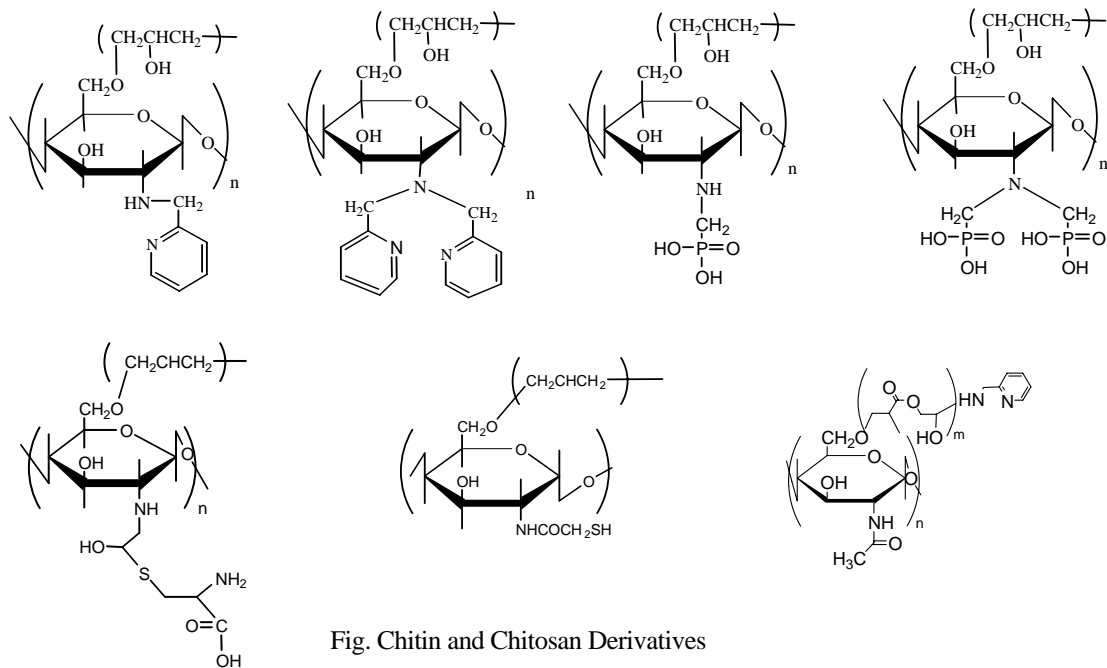
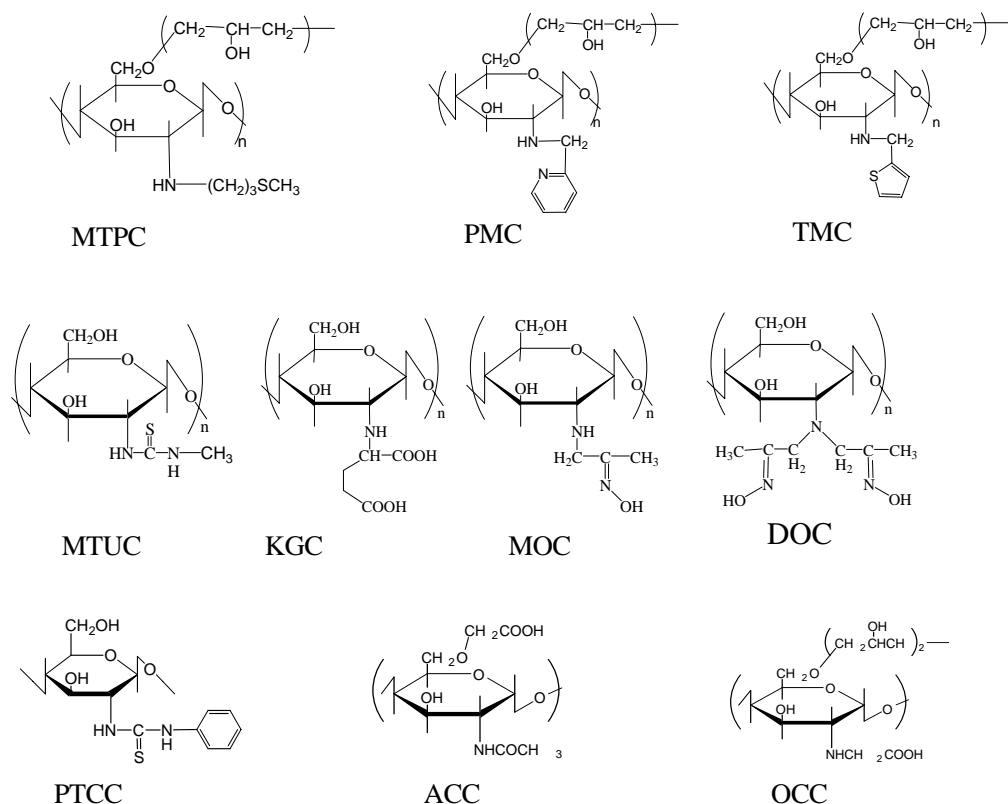


Fig. Chitin and Chitosan Derivatives

(2) キトサンを出発原料とした架橋キトサンおよび架橋キトサン誘導体の合成

キトサンを出発原料にするメリットは、合成ステップはワンステップ増えるが、均相系で反応ができるためにキレート配位子の導入率を高めることができる点にある。具体的には、キトサンを有機酸に溶解し、キレート配位子のアルデヒド誘導体との反応で生成した Schiff 塩基をアミノ基の保護基として用いるが、その際に同時にキレート配位子が導入されることになる。この反応はほぼ定量的に反応し、キレート配位子の導入率が高いキトサン誘導体を得ることができるのである。その分子設計上もっとも重要なことは、キトサン由来の窒素原子を一つの配位原子として利用することである。例としてチオエーテル(MTPC)、ピリジン環(PMC)、チオフェン(TMC)、チオ尿素(MTUC)、ケトグルタル酸(KGC)、オキシム基を導入したキトサン誘導体(MOC、DOC)、フェニルチオ尿素 (PTCC)、ニトロフェニルチオ尿素 (NPTCC)、アミノカルボン酸(ACC)およびオキシカルボン酸(OCC)を導入したキトサン誘導

体の化学構造を以下に示す。



(3) 柿渋タンニン樹脂およびタンニン/シリカの合成

柿渋タンニン樹脂は、酸触媒でホルムアルデヒドと反応させることによって合成した。さらに、タンニンは酸化されやすいので、多孔性のシリカ微粒子にタンニンを担持することによって、物理化学的に安定なタンニン樹脂の合成法の確立を目指した。その方法として以下に示す3種類の方法で行った。

- ① ゼル・ゲル法によりシリカ微粒子を合成し、その微粒子の細孔に減圧下でタンニンを2日間含浸させ、塩酸共存下、ホルムアルデヒドを滴下し、 $100^{\circ}C$ で8時間反応させることによってタンニン/シリカ樹脂を得た。
- ② ゼル・ゲル法によりシリカ微粒子を合成し、それにシランカップリング試薬を用いてエポキシ基を導入した。これにタンニンを反応させ、タンニンをシリカに弱塩基の触媒を用いて固定化することによってタンニン/シリカ樹脂を得た。
- ③ TEOS (トリエトキシシラン)、トリエトキシエポキシシランとタンニンの混合物を攪拌しながら、アンモニアを滴下し、 $100^{\circ}C$ で24時間反応する

上記の方法によって、タンニンを固定化したシリカゲルを合成し、吸着材として使用した。

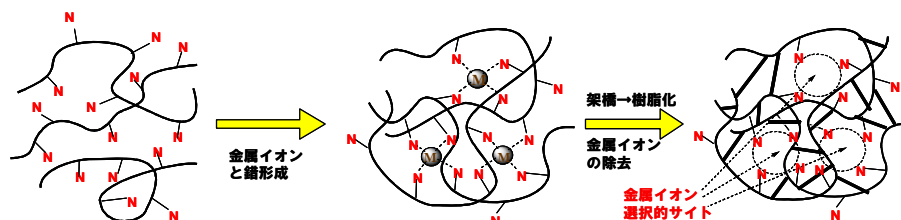
(4) 分子インプリント法(分子鑄型法)による高選択的吸着材の開発

めっき廃液中の極微量の貴金属を回収するためには、キレート配位子による吸着性能に加えて、さらに高い選択性を付与した吸着材の開発が必須である。従来から用いられている分

子鑄型樹脂の母体となる物質は、モノマーを重合した合成高分子であり、多くの報告がなされている。しかしながら、これらの鑄型樹脂は、

- ① モノマーが出発原料であるために、導入される分子認識部位の量が限られ、飽和吸着量が市販の樹脂の 1/5 から 1/10 と非常に小さい
- ② モノマーを重合して樹脂を合成するために、被吸着物質の大きな通り道がなく、疎水性が高く、吸着速度が遅い

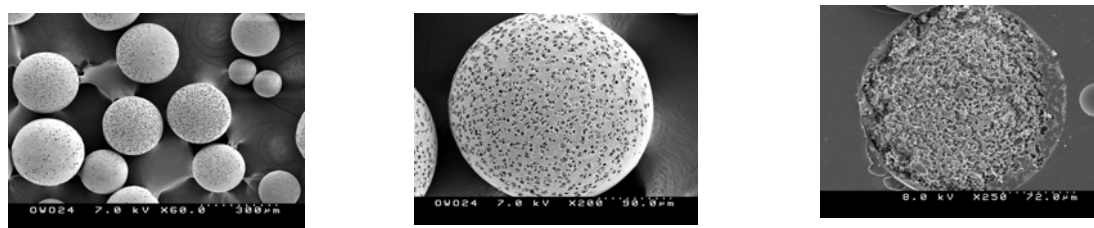
等の問題点が挙げられている。これらの問題点を解決するために、天然由来の資源である生体高分子のキチン・キトサンに注目した。上述した(2)で合成したキトサンにピリジン環を導入したピリジルメチルキトサン (PMC) を用いて、パラジウムを鑄型としたパラジウム鑄型ピリジルメチルキトサン (PIPMC)、ニッケルを鑄型としたニッケル鑄型ピリジルメチルキトサン (NIPMC)、銅を鑄型とした銅鑄型ピリジルメチルキトサン (CUPMC) を合成し、パラジウムや金等の貴金属、あるいは銅・ニッケルに対する吸着選択性を調べた。その結果



めっき廃液中の貴金属の濃度は極めて小さいが、完全な回収を行うために高い吸着性能を付与したそれぞれの鑄型キトサン樹脂により完全回収を行うことに成功した。

(5) O/W/O エマルジョンを利用した貫通孔を有する超多孔性微粒子 (OWOC) の調製

パーフェュージョンクロマトグラフィー用の吸着剤を開発するため、大きな貫通孔を有する超多孔性キトサン微粒子 (OWOC) の調製を行った。その SEM 写真を図1に示す。O/W/O エマルジョン中の内油相滴の合一によって滴径の大きな内油相が形成され、その結果貫通孔が形成されたと考えられる。表面は2~6 μm の均一な細孔を有することが分かった。



(a): total image

(b): surface.

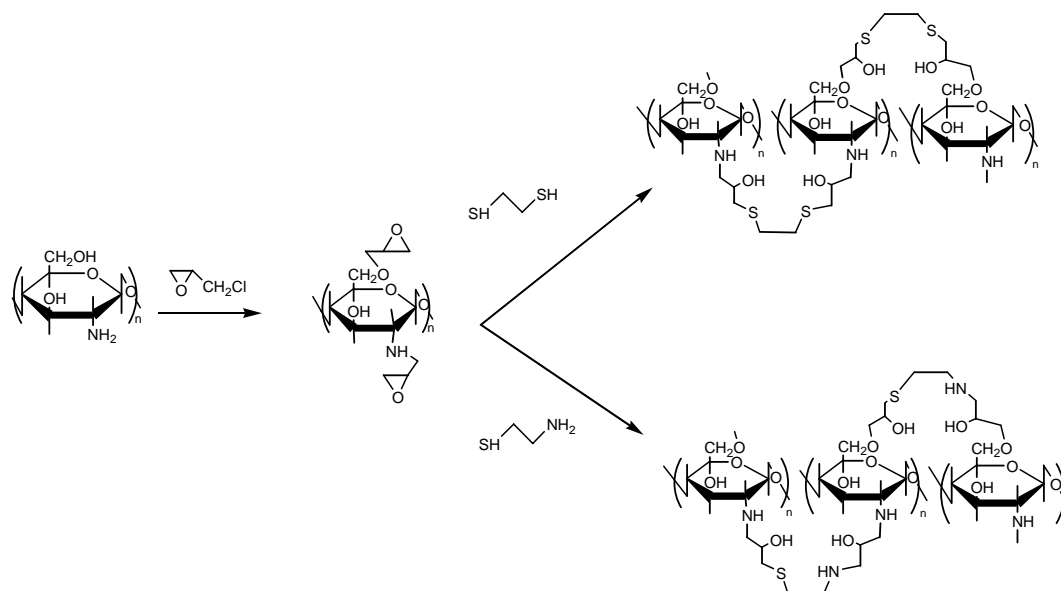
(c): cross-section surface.

Fig. 1 SEM images for OWOC.

(6) 架橋反応と配位子導入を同時に達成するキトサン誘導體 (EDTSC, AETSC) の合成

OWOCに貴金属イオンに対する親和性を付与するため、1,2-エタンジチオールやアミノエ

タンチオールを両端を OWOC に固定化することにより配位子を導入し、これによって架橋も同時に達成できる新規キトサン誘導体 (EDTSC, AETSC) の調製法を開発した。



以上述べた新規吸着材の開発は、本プロジェクトの核心部分であり、本プロジェクトの成否を左右する重要な検討課題である。

[II] 各種吸着材による金属イオンの吸着選択性およびめっき廃液への応用

1. キチン・キトサンを素材とした高選択的吸着材の分子設計

1.1 キチンを出発原料とした架橋キトサンおよび架橋キトサン誘導体

キチンを原料とした各種架橋剤を用いた架橋キトサンによるパラジウム(II)の吸着等温線を図2に示す。図から明らかなように、パラジウムの吸着等温線は架橋剤の種類によらず殆ど同じような吸着挙動を示した。一方、キトサンを出発原料とした架橋キトサン (CLC) の飽和吸着量はそれらの半分であった。キチンを出発原料とした架橋キトサンは、架橋後に脱アセチル化を行っているためアミノ基がより自由度の高い状態で存在し、これにより高い吸着能を有すると考えられる。したがって、キチンを出発原料として調製した架橋キトサンは、キトサンが有する吸着能を最大限に発

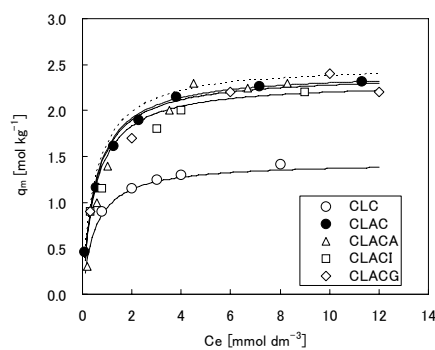


Fig.2 Adsorption isotherms of palladium(II) on CLAC, CLACA, CLACI and CLACG from 0.1 mol dm⁻³ hydrochloric acid at 303K.

現させることができる基本材料と考えられる。ここで、吸着量 q_m は、吸着前後の溶液中の濃度差により求め、分配比 D は吸着量と平衡濃度の比 (q_m/C_e) [cm³/g] として定義した。

1.2 ピリジン環を導入したキトサン誘導体による金属イオンの吸着特性

キチンを出発原料として得られたピリジルメチルキトサン (PMAC) と、比較のためにキトサンから得られたピリジルメチルキトサン (PMC) を用いて、1 M の硝酸アンモニウム水溶液からの各金属イオンの吸着選択性について検討した。それらの結果を図3と図4に示す。これらは、同じキレート配位子を有しているために金属イオンの吸着選択性については、ほぼ等しい吸着挙動であるが、分配比は PMAC の方が全体的に二桁程高い値を示した。これは、PMC はキレート配位子を導入後に架橋を行っているが、PMAC は架橋後に配位子を導入しているため、導入されたキレート配位子がより自由な状態にあり、この効果によって吸着性能が増加したものと考えられる。したがって、導入するキレート配位子の種類によっては、キチンを出発物質にするか、キトサンを出発物質にするかを判断することが重要である。

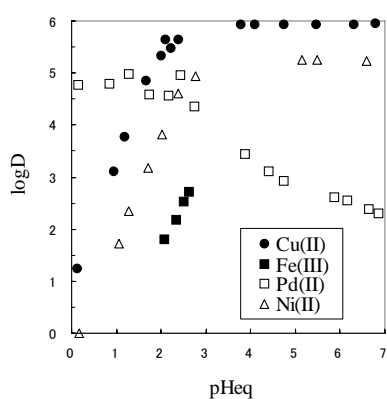


Fig.3 Effect of the equilibrium pH on the distribution ratio of metal ions from 1 M NH_4NO_3 on PMAC .

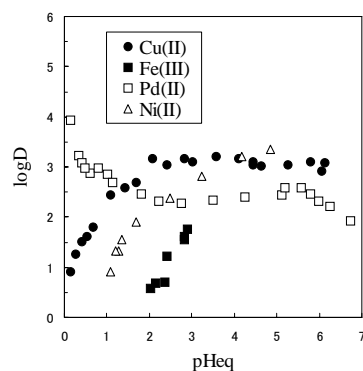


Fig.4 Effect of the equilibrium pH on the distribution ratio of metal ions from 1 M NH_4NO_3 on PMC.

2. キトサンを出発原料とした架橋キトサン誘導体による金属イオンの吸着特性

2.1 チオ尿素基を導入したキトサン誘導体 (MTCU) による金属イオンの吸着特性

図5にMTCUによる金属イオンの分配比に及ぼす平衡 pH の関係を示す。図から明らかなように金(III)、白金(IV)、パラジウム(II)、銀(I)などの貴金属イオンは低 pH 領域でほぼ 100%吸着されていることが分かる。また、銅は pH=0 付近では吸着されていない。このことから MTCU が低 pH 領域 (pH=0) で銅を含んだ溶液から貴金属であるパラジウム、銀および金を高選択的に吸着分離できることを示唆している。この選択性の発現は、パラジウム、銀、金が軟らかい酸であるため、軟ら

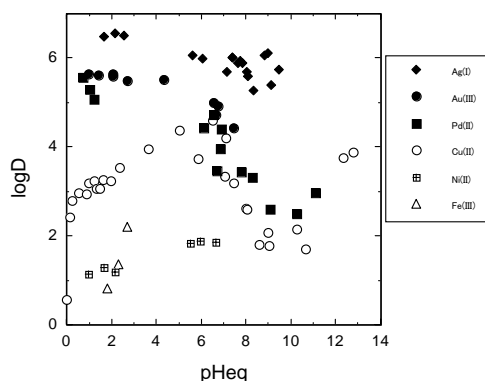


Fig.5 Effect of the equilibrium pH on the distribution ratio of metal ions from 1M NH_4NO_3 on MTCU.

かい塩基であるチオ尿素の硫黄原子との親和性が大きいためである。

ここで銅(II)と鉄(III)について着目すると、図6に示したように鉄(III)に対して銅(II)が低 pH で高選択的に吸着している。このことは、これらの金属イオンが MTUC と静電的な相互作用により吸着しているのではなく、N, S 配位型のキレート錯体として吸着していると考えられる。HSAB 則では 2 価の銅イオンは 3 価の鉄イオンよりも軟らかい酸である。MTUC は N, S 配位であり、鉄(III)よりも銅(II)との親和性が高いため、銅(II)は鉄(III)より低 pH 側で吸着されたと考えられる。

2.2 ジオキシム基を導入したキトサン誘導体(DOC) による金属イオンの吸着特性

図7 に DOC による硝酸アンモニウム水溶液からの各金属イオンの吸着実験結果を示す。pH 1 付近から急激にガリウム(III)、インジウム(III)が吸着され、ほぼ 90%以上吸着している。一方、亜鉛が高 pH 領域からしか吸着されないことより、DOC は亜鉛精錬残査中に微量含まれているガリウム、インジウムを選択的に回収できることを示唆している。また、パラジウム(II)が低 pH 領域でほぼ 100%吸着されていることから、銅めっき廃液に微量のパラジウムが存在している廃液からパラジウムのみを選択的に吸着・回収できることがわかった。

3. 分子インプリント法(分子鑄型法)による高選択的吸着材の開発

3.1 パラジウム鑄型キトサン誘導体(PIPMC)による金属イオンの吸着特性

実験結果を図8および図9に示した。PMC では pH が高くなるにつれてパラジウムの吸着量は急激に低下している。一方、パラジウムを鑄型とする PIPMC は pH5 まで 100%の吸着率を示している。ここでのポイントは、平面四配位構造をとる金(III)、パラジウム(II)、ニッケル(II)、銅(II)の吸着率は、鑄

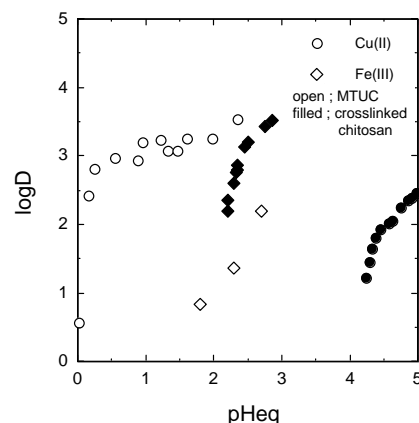


Fig. 6 Effect of the equilibrium pH on the distribution ratio of metal ions from 1 M NH_4NO_3 on MTUC.

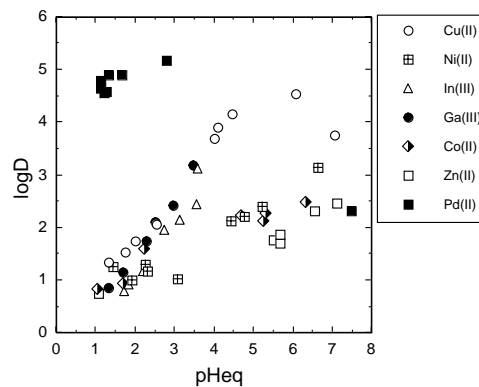


Fig.7 Effect of the equilibrium pH on the distribution ratio of metal ions from 1 M NH_4NO_3 on DOC.

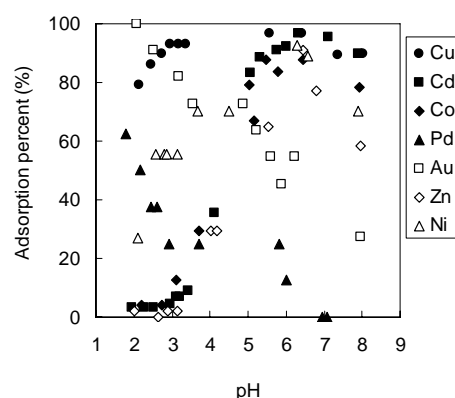


Fig. 8 Effect of the equilibrium pH on the adsorption percent of metal ions with PMC.

型効果によりそれらの吸着率は増加しているが、八面体構造をとる亜鉛(II)、カドミウム(II)、コバルト(II)に対しては誘型効果の発現は見られない。このことは分子インプリント法によって合成された PIPMC は金属イオンの大きさを認識しているのではなく、金属の錯体構造を認識していると考えられる。PIPMC は、極微量の貴金属イオンの回収材として非常に有効であることが明らかとなった。

4. 極微量含有貴金属めっき廃液からの貴金属の選択的吸着・回収

4.1 EDTSC による塩酸溶液からの吸着選択性

図 10 から明らかなように、EDTSC は全塩酸濃度領域で貴金属であるパラジウム(II)、金(III)および白金(IV)に対して高い吸着率を示した。一方、ベースメタルである銅(II)、ニッケル(II)、カドミウム(II)、鉄(III)、コバルト(II)および亜鉛(II)はほとんど吸着されなかった。したがって、EDTSC は多量のベースメタルを含む溶液から貴金属イオンの選択的吸着分離材として非常に有効であると考えられる。

4.2 EDTSC によるパラジウム(II)の吸着等温線

パラジウムの吸着等温線から、Langmuir の式を用いて、吸着平衡定数 K_L および飽和吸着量 q_m を決定した。 K_L の値からそれぞれの熱力学的パラメーターを求め、表 1 にまとめた。この表から明らかなように、塩酸溶液からの EDTSC によるパラジウム(II)の吸着は、ほぼエントロピーによって支配されていると考えられる。したがって、EDTSC によるパラジウム(II)の吸着メカニズムは、EDTSC が有するジチオエタンによるキレート吸着によって、以下に示すような安定な 5 員環キレート錯体を形成し、吸着されたものと推定される。

Table 1 Langmuir constants and thermodynamic parameters for the adsorption of palladium(II) with EDTSC at 283, 303 and 323 K.

Temperature [K]	q_m [mol kg ⁻¹]	K_L [m ³ mol ⁻¹]	ΔG [kJ mol ⁻¹]	ΔS [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	ΔH_{av} [kJ mol ⁻¹]
283	2.3	14.5	-6.3	16.3	
303	2.3	14.0	-6.7	16.4	-1.7
323	2.4	13.2	-6.9	16.3	

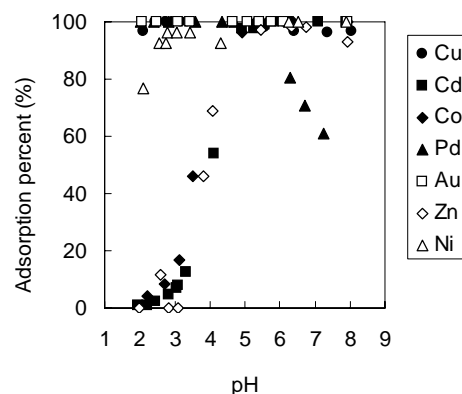


Fig. 9 Effect of the equilibrium pH on the adsorption percent of metal ions with PIPMC.

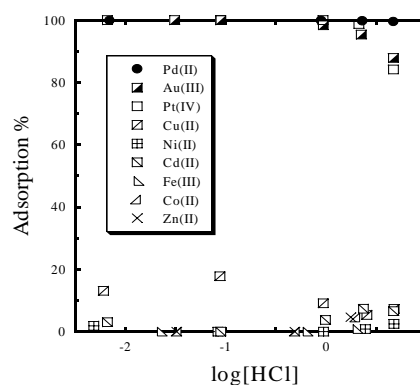
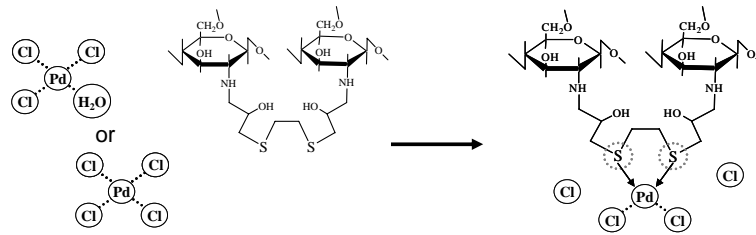


Fig. 10 Effect of concentration of hydrochloric acid on the adsorption percent of metal ions with EDTSC.



4.3 EDTSC による塩酸溶液からのパラジウム(II)の吸着速度

塩酸溶液からの EDTSC によるパラジウム(II)の吸着速度は、塩化物イオン濃度や水素イオン濃度に影響され、それらの依存性から吸着機構を推定した。これらの濃度依存性や吸着速度に及ぼす攪拌速度の影響から、低塩酸濃度領域において流体境界膜内の物質移動速度が律速となり、また高塩酸濃度領域においては反応律速になると推定された。これらの結果から、反応速度定数 $k_R = 0.25 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ および流体境界膜内物質移動容量係数 $a_p k_M = 0.80 \times 10^{-2} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ が得られた。これらの値を用いて理論線を描くと 図 10 のようになり、実験結果と良く一致した。したがって、大きな貫通孔によって粒子内拡散抵抗が大きく減少し、吸着速度が増大したことが確認された。

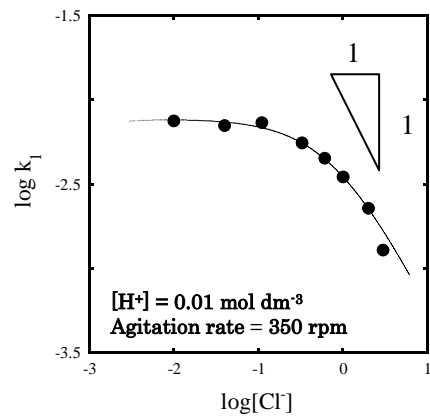


Fig. 10 Effect of concentration of chloride ion on pseudo-first-order rate constant.

これらの結果は、EDTSC がパーフェュージョンクロマトグラフィーの吸着材として応用できることを示している。

4.4 EDTSC 充填カラムを用いたパラジウム(II)高速回収システムの構築

— パーフェュージョンクロマトグラフィーへの展開 —

貫通孔を有する超多孔性キトサン誘導体で、硫黄を配位子 ($-\text{H}_2\text{C}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2-$) にもつ EDTSC を用いてカラム試験を行なった。各空間速度における吸着破過曲線を Fig.11 にそれぞれ示す。 $Q_s = 112 \text{ hour}^{-1}$ の場合、ベッド体積に対して約 1800 倍と非常に多量なパラジウム(II)溶液の処理が可能であった。通常、固定相吸着における空間速度は 10 hour^{-1} 程度で行われることが多い。これと比較する

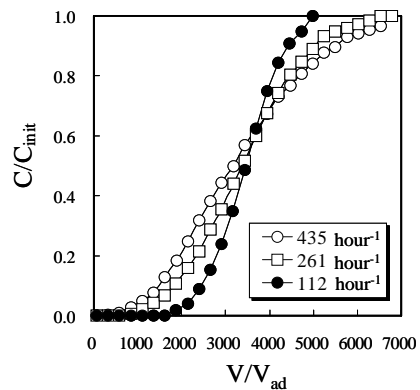


Fig.11 Breakthrough curves for adsorption of palladium(II) on EDTSC at different space velocities.

と EDTSC は非常に迅速なクロマト分離が可能であることが分かる。 $Q_S = 112 \text{ hour}^{-1}$ における総交換容量 q_m を図上積分により求めた結果、 $q_m = 1.68 \text{ mol kg}^{-1}$ であった。

5. 工業用吸着材開発のためのキトサンおよびキトサン誘導体の形状の最適化

キトサンやキトサン誘導体をめっき廃液の吸着材として利用する分離・回収プロセスを成功させるには、その操作性も重要な開発要素となる。吸着材の形状を繊維化あるいは中空糸にすることによって、これらが持っている分離機能を最大限に発現できる形状設計の最適化を検討した。成形は、我々の研究室で試作したキトサン中空糸・キトサ

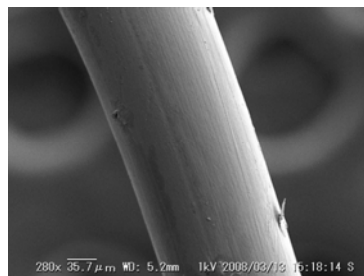


Fig.12 SEM image for chitosan fiber

ン繊維の作製装置を用いた。本装置は、キトサン溶液が繊維状に形成されるノズルの部分と、中空糸を形成するために繊維の中に空気を吹き込む二重ノズルの部分とでできており、この部分の調製の最適化が重要になる。これらの中空糸や繊維を作るためのキトサンの粘度は十分であり、繊維を配向させることもできた。この装置を用いて作ったキトサン繊維を [図 12](#) 示す。

キトサンを素材とした吸着材を工業用の分離材として利用するには、優れた吸着性能（吸着選択性、高い吸着容量および高い吸着速度等）はもちろんのこと、高効率な新しい分離システムの操作性が重要であり、特に吸着材の形状の最適化は工業用分離材としては重要な要素である。

6. 結論

めっき廃液の工業的な処理プロセスを確立するために、様々なバイオマス廃棄物を吸着材として検討し、その中でもカニやエビの殻から得られるキチン・キトサンが吸着材の素材として、今までになく高い機能性材料であることを明らかにした。そこで本プロジェクトでは、キチン・キトサンを素材として、高選択的で、しかも高速分離が可能な新規吸着材の合成プロセスの確立と、これらの吸着材によるめっき廃液の高効率な処理プロセスを構築した。具体的には、キチンあるいはキトサンを出発原料とした貴金属・有価金属、あるいは有害金属イオンの回収および除去のための数種類の高機能性吸着材の開発を行い、工業的に重要な対象金属イオンに対する高い吸着選択性と速い吸着速度を発現させるために、溶液中のグラフト反応を利用したキレート配位子の分子設計および貫通孔を有する細孔構造設計、さらには吸着材の球状化・繊維化・中空糸化・膜化も含めて検討した。

吸着選択性については、キチン・キトサンに目的金属イオンに対して高い親和性を示すキレート配位子を導入することによって、高選択的でしかも高い吸着容量を示すキトサン誘導体の開発に成功した。さらに、これらのキトサン誘導体よりも高い選択性を発現させるために、分子インプリント（分子鋳型）法による吸着材の合成を行い、それが鋳型金属イオンに対してさらに高い選択性を示すことを明らかにした。しかも、マトリックスとしてキトサン

を用いると金属の錯体構造を認識できることが明らかとなった。このようなキチン・キトサンをベースにした工業用吸着材を開発するコストパフォーマンスを考慮すると、キチンを出発原料とするか、キトサンを出発原料にするかが重要なポイントであることがわかった。

実用化のために重要な速い吸着速度については、2種類のエマルションの浸透圧差を利用した O/W/O エマルション法により貫通孔を有する超多孔性のキトサン真球状体を調製する方法を確立した。しかも従来法では別々に2段階で行っていた架橋反応とキレート配位子の導入を1段階の反応で済む方法を開発できたことによって、高効率的な吸着材の合成プロセスを確立することができた。これらのことより、工業化を目指した吸着材の調製に成功することができ、高速吸着分離法であるパーフュージョンクロマトグラフィーへの応用・展開を図ることができた。さらに、実用化するとき重要となるのが操作性であり、このために、超多孔性キトサン樹脂だけではなく、キトサン繊維、中空糸、膜などの形状の最適化についても検討し、キトサンキレート繊維およびキレート膜の調製に成功した。

英語概要

研究課題名 : High Functionalization of Biomass and Establishment of Most Suitable Recycling System of Resources from Plating Wastes for Sustainable Society

研究代表者及び所属 : Yoshinari Baba, University of Miyazaki

共同研究者 : Tatsuya Oshima, Kaoru Ohe, Akira Nakajima and Katsuya Kaikake,
University of Miyazaki
Minako Iwakuma, Miyakonojo National College of Technology
Kzuo Yoshitama, YOSHITAMA SEITO CO., LTD

Abstract

We have developed some kinds of new adsorbent using chitin and chitosan to recover precious metals and valuable metals for recycling and reuse and to remove toxic or harmful metals from plating wastewaters. Although chitosan as it is exhibits the adsorption ability for metal ions, its adsorption selectivity and capacity was much improved or enhanced by introducing a variety of functional groups (thienyl-, pyridylmethyl, thioether, oximes, ketones, alkylthiourea, aminothioether, dithioethane, thiol, phosphonic acid, carboxylic acids etc.) which have special affinity to some specified metal ions. The metal-templated *N*-pyridylmethylchitosan showed the high selectivity for templated precious metals and base metals from plating wastes, which is due to the recognition of the configuration of complex formation of these metals. The highly porous chitosan microspheres with throughpores were prepared by concentrating the chitosan solution in O/W/O emulsion with NaCl W/O emulsion. The crosslinking and the introduction of chelating ligands to the microspheres were performed at the same time using aminoethanethiol or ethanedithiol to prepare the N, S or S, S ligand containing-chitosan derivatives. The highly porous chitosan microspheres with these ligands showed the high selectivity to palladium and platinum over gold. The adsorption rate of palladium on these microspheres is very fast, indicating that these are very useful as adsorbents for perfusion chromatography for palladium and gold from hydrochloric acid. The morphology of the newly synthesized adsorbents was also examined to optimize their operability in the adsorption and recovery of metals.

Key words: chitosan derivatives, adsorption, plating wastes, precious and useful metals, perfusion chromatography,