# 平成23年度 環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書

バイオマス廃棄物を利用した希少元素 含有スクラップからのレアメタルの

回収および適正処理技術の開発

K2115, K22088, K2316

### 平成24年3月

(代表研究者) 宮崎大学 馬場由成

宮崎大学 大島達也、大榮 薫、

中島 暉、金丸慎太郎

都城工業高等専門学校 岩熊美奈子

株式会社ロキテクノ 高田義則

### 補助事業名 環境研究総合推進費補助金

研究事業(平成21年度~平成23年度)

- 所 管 環境省
- 国庫補助金 91,201,000 円
- 研究課題名 バイオマス廃棄物を利用した希少元素 含有スクラップからのレアメタルの回収 および適正処理技術の開発
- 研究期間 平成 21 年 4 月 1 日 ~ 平成 24 年 3 月 31 日

研究代表者名 馬場 由成 (宮崎大学)

研究分担者名 大島 達也、大榮 薫、中島 暉、
 金丸慎太郎(宮崎大学)
 岩熊美奈子(都城工業高等専門学校)
 高田義則 (株式会社ロキテクノ)

目次

### 第1章 序論

1.	1	緒言			1
1.	2	研究	EのT	皆景と研究の目標	3
1.	3	廃電	官子枝	幾器からのターゲットリーチング法の開発とその応用	5
1.	4	バイ	'オ-	マスがもつ特異的な相互作用とその細孔構造制御によって革新的な分離	
機能	を発	き現す	「る著	新規吸着材の開発とその実用化技術の構築	5
	1.	4.	1	[研究戦略 その1] 小型廃電子機器から高選択的なリーチング法	
				(ターゲットリーチング法)の開発	8
	1.	4.	2	[研究戦略 その2] キチン、あるいはキトサンを素材とした	
				高選択的吸着材の分子設計と合成	9
	1.	4.	3	[研究戦略 その3] 各吸着材による金属イオン吸着選択性および	
				廃電子機器や廃触媒等からのレアメタル回収への応用	10
	1.	4.	4	[研究戦略 その4] 貫通孔を有する超多孔性キトサン誘導体を充填剤	
				としたパーフュージョンクロマトグラフィー開発と貴金属・レア	アメタ
				ルの高速分離、濃縮	10
	1.	4.	5	[研究戦略 その5] キトサンコーティングフィルターの開発と貴金属・	
				レアメタルの分離、回収	1 1

### 第2章 廃棄された携帯電話の基盤のターゲットリーチング法の開発

2.	1	緒言	13
2.	2	実験操作	13

	2.	2.1 遊星ボールミルによる粉砕条件の検討	14				
2.	3	携帯電話の基盤からのレアメタルターゲットリーチング液の検討	15				
2.	4	実験操作 1					
2.	5	結果と考察	16				
	2.	5.1 3M塩酸と3M硝酸の混合液による貴金属・レアメタルの浸出	16				

2.5.2 8M 塩酸と過酸化水素水の混合液による貴金属・レアメタルの浸出 19

### 第3章 キチンおよびキトサンを原料とした高選択的吸着材の分子設計と合成

3.	1	緒言 1				
3.	2	キチンを	と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	2 0		
	3.	2. 1	キチンを出発原料とした架橋キトサン(CLAC)の合成	2 1		
	3.	2. 2	CLAC を基体としたジメチル架橋キトサン誘導体(DMC)の合成	2 2		
	3.	2. 3	CLAC を基体としたチオ尿素型キトサン誘導体(MTUC)の合成	2 2		
	3.	2. 4	CLAC を基体としたグルコース型キトサン誘導体(GLC)の合成	23		
	3.	2. 5	CLAC を基体とした4級化ピリジニウム化キトサン誘導体			
			([QPMC][Cl]および[QPBC][Cl])の合成	24		
	3.	2. 6	CLAC を基体とした 3-(メチルチオ)プロピルキトサン誘導体(MTF	PC)		
			の合成	26		
	3.	2. 7	CLAC を基体としたポリオール型キトサン誘導体の合成	27		
	3.	2. 8	CLAC を基体としたピリジルメチルキトサン誘導体 (PMC)の合成	28		
3.	3	貫通孔を有する超多孔性架橋キトサン真球状(OWOC) の合成と				
		キレー	ト配位子導入と架橋反応を同時に達成する方法の開発	30		
	3.	3. 1	O/W/O エマルション法による超多孔性キトサン微粒子(OWOC)			

- 3.3.2 OWOC に 1,2-エタンジチオールを固定化した架橋キトサン誘導体
   (EDTCC)の合成 33
- 3.3.3 OWOCに2-アミノエタンチオールを固定化した架橋キトサン誘導体
   (AETSC)の合成 34
- 3.3.4 OWOC に o-アミノフェニルチオメチルを固定化した架橋キトサン
   誘導体(CAPTC)の合成(架橋剤:エピクロロヒドリン)
   35

- 3.3.7 OWOC にジエチレントリアミン型フェニルホスフィン酸を固定化した
   架橋キトサン誘導体 (DPAC)の調製
   3.8
- 3.3.8 グリシジルメタクリレート (GMA) をグラフト重合した OWOC に
- 2-アミノメチルピリジンを固定化した架橋キトサン誘導体(GAMPC)の合成 40
- 3.3.9 OWOC にホスフィン酸を固定化した架橋キトサン誘導体 (PHAC)
   の合成 41
- 3.3.10 OWOC にイソチオウレアを固定化した架橋キトサン誘導体 (POTUC)
   の合成 43
- 3.3.11 OWOCに8-キノリノールを固定化した架橋キトサン誘導体(QNOC) の合成 44

# 第4章 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による 金属イオンの吸着特性

4.1 <u>キチンを出発原料とした</u>架橋キトサン(CLAC)によるレアメタルの吸着特性 45

4.	2	緒言							
4.	3	実験操作 4							
4.	4	結果と考察							
	4.	4. 1	CLAC による Mo(VI)、W(VI)および Pd(II)の吸着平衡到達時間	4 6					
	4.	4. 2	CLAC による塩酸溶液からの金属の吸着選択性	46					
	4.	4. 3	CLAC による塩酸溶液からの Mo(VI)、W(VI)および Pd(II)の吸着等温線	泉4 8					
	4.	4.4	CLAC による硝酸アンモニウム溶液からの金属の吸着選択性	50					
	4.	4. 5	CLAC による硝酸アンモニウム溶液からの Mo(VI)、W(VI)および V(V)	)					
			の吸着等温線	51					
	4.	4. 6	CLAC からの Mo(VI)、W(VI)および V(V)の脱離	53					
	4.	4.7	CLAC による W(VI)-Mo(VI)混合溶液からの W(VI)の選択的吸着分離	55					
	4.	4.8	CLAC による Mo(VI)-Cu(II)混合溶液からの Mo(VI)の選択的吸着分離	56					
4.	5	CLAC を	と基体としたジメチル化キトサン誘導体(DMC)による金属の吸着	57					
	4.	5. 1	DMC による塩酸溶液からの金属イオンの吸着選択性	57					
	4.	5. 2	DMC による硝酸アンモニウム溶液からの金属イオンの吸着選択性	58					
4.	6	架橋キ	トサン(CLAC)を基体とするチオ尿素型キトサン誘導体(MTUC)						
		による情	貴金属およびレアメタルの吸着特性	59					
	4.	6. 1	MTUC による貴金属の吸着平衡到達時間	59					
	4.	6. 2	MTUC による硝酸アンモニウム溶液からの貴金属およびレアメタル						
			吸着選択性	60					
	4.	6. 3	MTUC による塩酸溶液からの貴金属の吸着選択性	61					
	4.	6.4	MTUC による Pd(II)および Pt(IV)の吸着等温線	62					
4.	7	架橋キ	トサン(CLAC)を基体とするグルコース型キトサン誘導体(GLC)						
		によるい	~アメタルの吸着	63					
	4.	7.1	GLC によるレアメタルの吸着平衡到達時間	63					

	4.	7.2	GLC による硝酸アンモニウム溶液からのレアメタルの吸着特性	64
	4.	7.3	GLC による硝酸アンモニウム溶液からの Cu(II)、Mo(II)、W(VI)	
			および V(V)の吸着特性	66
	4.	7.4	GLC による Mo(VI), W(VI)および Ge(IV)の吸着等温線	67
	4.	7.5	GLC による Mo(VI), W(VI), V(V), B(III)および Ge(IV)を吸着した	
			GLC からの各金属の脱着による再資源化	68
4.	8	架橋キ	トサン(CLAC)を基体とする4級化ピリジニウムキトサン誘導体	
		([QPB	C][Cl]および[QPMC][Cl])によるレアメタルの吸着特性	70
4.	9	架橋キ	トサン(CLAC)を基体とする 3-(メチルチオ)プロピルキトサン	
		誘導体	(MTPC) による貴金属の吸着特性	73
	4.	9. 1	MTPC による塩酸溶液からの金属の吸着選択性	73
	4.	9.2	MTPC による Pd(II)の吸着等温線	74
	4.	9.3	Pd(II)を吸着した MTPC からの脱離	75
4.	1 0	各種太	ポリオールキトサンによる Ge(IV)および B(III)の吸着特性	76
	4.	10.	1 各種ポリオールキトサンによる Ge(IV)および B(III)の吸着選択性	76
	4.	10.2	2 各種ポリオールキトサンによる Ge(IV)および B(III)の吸着等温線	78

### 第5章 超多孔性キトサン誘導体を用いた貴金属分離回収技術への応用

5.1 <u>キトサンを出発原料 (OWOC)とした</u>キレート配位子導入と架橋反応を同時に達成する 1,2-エタンジチオール架橋キトサン (EDTCC) および 1,2-アミノエタンチオール
 架橋キトサン (AETSC) による貴金属イオンの吸着特性
 80

5.	2	緒言	8 0
5.	3	実験操作	8 0
5.	4	結果および考察	81

	5.	4.1	EDTCC および AETSC による塩酸溶液からの吸着選択性	83				
	5.	4. 2	EDTCC および AETSC による貴金属の吸着等温線(塩酸系)	84				
	5.	4.3	Pd(II)を吸着した EDTCC および AETSC からの脱離	86				
5.	5	<u>キトサ</u>	ンを出発原料(OWOC)としたキレート配位子導入と架橋反応を同時に	達				
成す	-2 a	<b>)-</b> アミノ	フェニルチオール固定化キトサン(CAPTC および GAPTC)による貴	金				
属イ	オン	ィの吸着	特性	86				
5.	6	緒言		86				
5.	7	実験操	作	86				
5.	8	結果と考察 8						
	5.	8.1	CAPTC および GATPC による硝酸アンモニウム溶液からの吸着実験	88				
	5.	8.2	CAPTC および GATPC による塩酸からの Pd(II)、Au(III)および Pt(IV	7)				
			の吸着平衡到達時間	89				
	5.	8.3	CAPTC および GATPC による塩酸からの金属の吸着選択性	90				
	5.	8.4	CAPTC および GATPC による Pd(II)、Au(III)および Pt(IV)の吸着等為	昷線 92				
	5.	8.5	CAPTC および GATPC による Pd(II)と Fe(III)の混合溶液からの Pd(II	[)				
			の選択的分離・回収	96				
	5.	8.6	貴金属を吸着した CAPTC および GAPTC の再生および					
			貴金属イオンの回収	97				
	5.	8.7	Pd(II)および Pt(IV)の吸着/脱着プロセスにおける吸着材の耐久性の評	価101				
	5.	8.8	CAPTC による Pd(II)および Pt(IV)の吸着平衡に及ぼす温度の影響	103				
5.	9	0-アミ	ノフェニルチオールを固定化したキトサン(CAPTC)による塩酸からの					
		Pt(IV)	の吸着平衡	107				
5.	1 (	) 実験	操作	107				
5.	1 1	結果	と考察	107				
	5.	11.	1 CAPTC による Pt(IV)の吸着におよぼす各イオン種濃度依存性	107				

	5.	1	1.	2	CAPTC による Pt(IV)の吸着平衡と吸着モデル	108
5.	1 2	-	キト	サン	<u>、を出発原料(OWOC)とした</u> 2-アミノメチルピリジンをグラフト重合	合法によ
り固	定化	l	たキ	トサ	ン誘導体(GAMPC)による吸着特性	113
5.	13		緒言			113
5.	14		実験	操作	Ē	113
5.	15		結果	およ	び考察	114
	5.	1	5.	1	GAMPC による Pd(II)の吸着平衡到達時間	114
	5.	1	5.	2	GAMPC による硝酸アンモニウム溶液からの金属吸着に及ぼす	
					pH の影響	115
	5.	1	5.	3	GAMPC による Pd(II)の吸着等温線	116
	5.	1	5.	4	GAMPC による硫酸アンモニウム溶液からの金属吸着に及ぼす	
					pH の影響	118
5.	16		キト	サン	✓を出発原料(OWOC)としたイソチオウレア型キトサン誘導体	
(PO	FUC)	に	よる	レア	メタルの吸着特性	120
5.	17		結果	と考	察	120
	5.	1	7.	1	POTUC による硝酸アンモニウム溶液からの吸着選択性	120
	5.	1	7.	2	POTUC による塩酸溶液からの吸着選択性	121
	5.	1	7.	3	POTUC による Au(III)、Pt(IV)および Pd(II)の吸着等温線	122
	5.	1	7.	4	Pd(II)を吸着した POTUC からの脱離	123
	5.	1	7.	5	携帯電話基板からターゲットリーチング法による浸出された溶液	
					からのレアメタルの選択的吸着	123

### 第6章 パーフュージョンクロマトグラフィーの実用化を目指した数種の超多孔性ホ

スフィン酸キトサン誘導体(PPAC, DPAC および PHAC)によるレアメタルの吸着特性 とカラム分離

6.	1	<u>キトサンを出発原料(OWOC)</u> としたフェニルホスフィン酸を固定化した								
	:	キトț	ナン	誘導体(PPAC)による硝酸アンモニウム溶液からの吸着特性	125					
6.	2	緒言	緒言 125							
6.	3	実験	操作	Ē	125					
6.	4	結果	およ	くび考察	126					
	6.	4.	1	PPAC による硝酸アンモニウム溶液からのレアメタルの吸着に及ぼす	_					
				pH の影響	126					
	6.	4.	2	PPAC による In(III)および Ga(III)の吸着平衡到達時間	127					
	6.	4.	3	PPAC による In(III)の吸着等温線	128					
	6.	4.	4	PPAC による Ga(III)の吸着等温線	129					
	6.	4.	5	PPAC による In(III)、Ga (III)および Zn (II)の相互分離	130					
	6.	4.	6	In(III)を吸着した PPAC からの In(III)の脱着	131					
	6.	4.	7	In(III)を吸着した PPAC の再生および In(III)の回収	132					
6.	5	キト	サン	<u>、を出発原料(OWOC)</u> としたジエチレントリアミン型フェニルホスフィ	ŕ					
		ン酸	を固	定化したキトサン誘導体(DPAC)の吸着特性	133					
	6.	5.	1	DPAC による In(III)の吸着平衡到達時間	133					
	6.	5.	2	DPAC による硝酸アンモニウム溶液からの各金属イオンの吸着に						
		及這	ぼす	pH の影響	134					
	6.	5.	3	DPAC による In(III)の吸着等温線	135					
	6.	5.	4	DPAC による In(III)および Ga(III)混合溶液からの相互分離	136					
6.	6	DPA	C 充	:填カラムを用いた In(III)のパーフュージョンクロマトグラフィーによ	:3					
		高速	回収	システムの構築	137					
6.	7	緒言			137					
6.	8	実験	操作		138					

 6.9 結果および考察
 140

	6.	9.	1	吸着破過曲線に及ぼす空間速度の影響	140
	6.	9.	2	In(III)で飽和された DPAC 充填カラムからの In(III)の濃縮・回収	143
6.	1 0	キ	トサ	ーンを出発原料(OWOC)としたホスフィン酸を固定化したキトサン誘導	Ĺ
体(	PHA	.C) (	こよ	る吸着特性	144
	6.	10	. 1	PHAC による In(III)および Ga(III)の吸着平衡到達時間	144
	6.	10	. 2	PHAC による硝酸アンモニウム溶液からの金属イオンの吸着に	
				及ぼす pH の影響	145
	6.	10	. 3	B PHAC による In(III)を吸着した PHAC からの In(III)の脱離実験	146
	6.	10	. 4	PHACによる硫酸アンモニウム溶液からの各金属イオンの吸着に	
				及ぼす pH の影響	147
	6.	10	. 5	5 PHAC による In(III) および Ga(III)の吸着等温線	148
	6.	10	. 6	5 PHAC による In(III)と Ga(III)の混合溶液からの吸着におよぼす	
				pH の影響	149

6.10.7 PHACによる In(III)、Ga(III) および Zn(II)の相互分離 150

# 第7章 パーフュージョンクロマトグラフィーの実用化を目指した超多孔性 8-キノリノール キトサン誘導体(QNOC)によるレアメタルおよび貴金属の吸着特性とカラム分離

7.	1	緒言	Î		151
7.	2	QNO	DC l	こよる硝酸アンモニウム溶液からの金属イオンの吸着特性	151
	7.	2.	1	硝酸アンモニウム溶液からの金属イオンの吸着選択性	151
	7.	2.	2	In(III)および Ga(III)を同時に吸着した QNOC からの In(III)および	
				Ga(III)の脱離	152
	7.	2.	3	QNOC による ITO エッジング液からの In(III)および Ga(III)の	154

分離・回収

3	3 QNOCによる塩酸溶液からの金属イオンの吸着特性							
7.	3. 1	QNOC による Pd (II)の平衡到達時間	155					
7.	3. 2	QNOC による塩酸溶液からの金属イオンの吸着選択性	155					
7.	. 3. 3 QNOC による Pd (II)および Cu(II)の吸着等温線							
7.	3. 4	QNOC からの Pd(II), Au(III)および Pt(IV)の脱離	157					
7.	3. 5	Pd(II)の吸着/脱着繰り返し実験の耐久性評価	160					
4	QNOC V	こよる塩酸溶液からの Pd(II)の吸着機構の解明	161					
5	緒言		161					
6	実験操作	乍	163					
7	結果お。	よび考察	164					
7.	7. 1	QNOC による Pd(II)の吸着速度に及ぼす塩化物イオン濃度の影響	164					
7.	7.2	QNOC による Pd(II)の吸着速度に及ぼす水素イオン濃度の影響	167					
7.	7.3	QNOC による Pd(II)の吸着速度に及ぼす撹拌速度の影響	168					
7.	7.4	QNOC による Pd(II)の吸着速度機構の解明	170					
8	QNOC 5	充填カラムを用いた Pd(II)のパーフュージョンクロマトグラフィーに						
	よる高速	を回収システムの構築	170					
9	緒言		171					
1 (	) 実験技	操作	171					
1 1	結果	および考察	172					
7.	11.	1 吸着破過曲線に及ぼす空間速度の影響	174					
7.	11. 3	2 Pd(II)で飽和された QNOC 充填カラムからの Pd(II)の濃縮・回収	176					
	<ol> <li>3</li> <li>7.</li> <li>8</li> <li>9</li> <li>1.0</li> <li>7.</li> </ol>	<ol> <li>3 QNOC (</li> <li>7. 3. 1</li> <li>7. 3. 2</li> <li>7. 3. 3</li> <li>7. 3. 4</li> <li>7. 3. 4</li> <li>7. 3. 5</li> <li>4 QNOC (</li> <li>5 緒言</li> <li>6 実験操(</li> <li>7 結果お。</li> <li>7. 7. 1</li> <li>7. 7. 2</li> <li>7. 7. 3</li> <li>7. 7. 4</li> <li>8 QNOC 5</li> <li>よる高速</li> <li>9 緒言</li> <li>1 結果:</li> <li>7. 1 1. 5</li> </ol>	<ul> <li>3 QNOC による塩酸溶液からの金属イオンの吸着特性</li> <li>7. 3. 1 QNOC による Pd (II)の平衡到達時間</li> <li>7. 3. 2 QNOC による塩酸溶液からの金属イオンの吸着選択性</li> <li>7. 3. 3 QNOC による Pd (II)および Cu(II)の吸着等温線</li> <li>7. 3. 4 QNOC からの Pd (II) れ(III)および Pt (IV)の脱離</li> <li>7. 3. 5 Pd (II)の吸着/脱着繰り返し実験の耐久性評価</li> <li>4 QNOC による塩酸溶液からの Pd (II)の吸着機構の解明</li> <li>5 緒言</li> <li>6 実験操作</li> <li>7. 1 QNOC による Pd (II)の吸着速度に及ぼす塩化物イオン濃度の影響</li> <li>7. 7. 1 QNOC による Pd (II)の吸着速度に及ぼす境완速度の影響</li> <li>7. 7. 3 QNOC による Pd (II)の吸着速度に及ぼす境완速度の影響</li> <li>7. 7. 3 QNOC による Pd (II)の吸着速度に及ぼす境완速度の影響</li> <li>7. 7. 4 QNOC による Pd (II)の吸着速度は及ぼす境완速度の影響</li> <li>9 緒言</li> <li>1 医験操作</li> <li>1 1 結果および考察</li> <li>7. 1 1. 1 吸着破過曲線に及ぼす空間速度の影響</li> <li>7. 1 1. 2 Pd(II)で飽和された QNOC 充填カラムからの Pd (II)の濃縮・回収</li> </ul>					

### 第8章 銅イオンを鋳型にしたピリジルメチルキトサン誘導体(CuIPMC)によるレアメ

タルの吸着特性

8.	1	緒言		1 7	78				
8.	2	銅イオンを鋳型にしたピリジルメチルキトサン誘導体(CuIPMC)の調製							
8.	3	実験操作							
8.	4	結果および考察							
	8.	4. 1	硝酸アンモニウム溶液からの CuIPMC による金属吸着に及ぼす						
		p	H の影響	18	32				
	8.	4. 2	CuIPMC による硝酸アンモニウム溶液からの Pd(II)と Co(II)の分離	18	34				
	8.	4. 3	CuIPMC による Cu(II)の吸着等温線と吸着温度の影響	18	36				

### 第9章 架橋キトサンコーティングフィルターの開発と ITO エッジング廃液からの

### In(III)および Sn(IV)の高速回収

- 9.1緒言 190
- 9.2 結果と考察 190
  - 9.2.1 フィルターのコットン糸を用いたキトサンコーティング法の
     開発
     190
  - 9.2.2 カートリッジフィルターを用いたキトサンコーティング量の最適化
     191
  - 9.2.3 カートリッジの半径方向へのキトサンコーティング量および
     糸密度との関係
     192
  - 9.2.4 コーティングのためのキトサン溶液濃度と巻き目の違いによる コーティング量への影響 193
  - 9.2.5 キトサンコーティングしたカートリッジの流量特性 194
- 9.3 架橋キトサンコーティングフィルターによる ITO エッジング液再生への

応用 195

9.	4	緒言 1						
9.	5	実験操作 1						
9.	6	結果	およ	くび考察	198			
	9.	6.	1	架橋キトサンコットン糸によるシュウ酸溶液からの				
				In(III)の吸着等温線	198			
	9.	6.	2	キトサンカートリッジによる In(III)の吸着速度に及ぼす通液				
			(呀	<b>と</b> 着)速度の影響	200			
	9.	6.	3	架橋キトサンカートリッジによる In(III)単一溶液および In(III)と Sn(F	V)			
		7	を混	合したシュウ酸溶液からの各種金属イオンの吸着選択性	201			
	9.	6.	4	架橋キトサンカートリッジの再利用技術の開発	202			
	9.	6.	5	水酸化物沈殿によるインジウム回収システムの構築	203			

第10章 総括	$2\ 0\ 5$
---------	-----------

 付録
 研究発表等
 2 2 2

謝辞

 $2\ 3\ 1$ 

#### 第1章 序論

#### 1.1 緒言

我が国の国策として、2002年12月に「バイオマスニッポン総合戦略」が閣議決 定された。この総合戦略は、元来、地球温暖化ガスとされている二酸化炭素の排出抑制 のため、カーボンニュートラルの考えの下に化石燃料の代替物としてバイオマスを利用 することを主な目的としたものであるが、バイオマス資源のより広範な有効利用も奨励 されている。今までは、バイオマスは廃棄物として海洋投棄され、また一部は飼料とし て利用されてきた。しかしながら、ロンドン条約により海洋投棄が禁止されたことより、 バイオマス廃棄物の有効活用法の開発が望まれている。バイオマス廃棄物の中には、現 在、化石資源から製造されている化学物質や材料と比較してもはるかに優れた機能を有 する天然物が存在している。そのような優れた機能をもったバイオマス資源を見出し、 それをそのまま有効利用する、あるいはそれをさらに化学修飾することによって高機能 化し、化石資源から合成された物質、材料の代替物質として有効活用することにより、 自然に適用した環境に優しい循環型社会の構築が達成できる。すなわち、我々は農林水 産業の分野から大量に発生し、現在廃棄され、その利用法が不十分にしか行われていな いさまざまなバイオマス廃棄物を重金属や貴金属の分離材として有効利用することに より、バイオマス廃棄物の資源化と、水質環境汚染の浄化や資源のリサイクルを同時に 達成する分離システムの構築を目指している。

一方では、現在我が国においては、エネルギー、情報、航空・宇宙、医療等の分野で 革新的技術開発が進められている。こうした各種の技術開発において、開発の成否を握 るのは新素材の開発であり、開発の鍵となる原料はレアメタルと言っても過言ではない。 レアメタルはその機能の多様性から広い先端科学技術を支える材料として注目されて いるが、それぞれがもつ潜在的特徴が発現されるには高純度化が必要である。高純度化 の意義としては既存の材料の機能性の高性能化や新機能の発見や発現の可能性を秘め ており、その高度化プロセスの開発が求められている。小型廃電子機器,電気自動車や 廃触媒には有価なレアメタルが数多く使われており,これらを含むスクラップからの資 源回収・リサイクル技術の開発は,ゼロエミッションの観点からも極めて重要であり, 技術立国日本の持ち味を活かす道である。

例えば、インジウムに関して言えば、インジウム全体の需要の8割強を占める透明電 極用 ITO (Indium Tin Oxide: 酸化インジウム錫)ターゲット材の需要が拡大してい る。液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイパネルなどの薄型ディスプレイの大型化 と市場拡大に伴って透明電極用 ITO ターゲット材向けインジウム需要が拡大しており、 その他にボンディング、半導体素子、電池材料などにもインジウムは多くの分野で使用 されている。しかしながらインジウムの地殻存在量は 0.1ppm 程度と言われており、他 の金属と比較しても非常に少ない。またその 100%が亜鉛等の副産物として生産されて おり、単体で存在することはない。なお、インジウムを含む鉱物の中で経済的な資源と して最も重要なのは、亜鉛の主産鉱物である閃亜鉛鉱に随伴する Zn-In 硫化鉱である。 日本は数年前に閃亜鉛鉱の採掘が終了したために国内産鉱石での供給はなくなってし まった。そのため海外からの輸入に頼らざるを得なくなり、その安定供給は懸念されて いるところである。

また、タングステン、モリブデンやバナジウムなどは国家備蓄レアメタルの中でも、 備蓄積み増しの優先度が大きいためにリサイクル技術の構築が急務である。タングステ ンの利用は、耐熱性や硬度などの特徴を活かして超硬合金や切削工具、白熱電球のフィ ラメント、携帯電話の振動子など様々な分野で用いられている。需給状況では日本にお けるタングステンの自給率はほぼ0%である。バナジウムの需給状況は、生産量を南ア フリカに多く依存しているため、供給が不安定となることがある。リサイクル状況につ いては使用済み合金が20%程度とかなり低い値となっている。またタングステン同様、 リサイクル製品は天然資源と比べると品位が高いため、リサイクル工程への負担を減ら した再生利用が必要である。

このように我が国はレアメタルの消費大国であり、世界の消費量の 15~20%を占め ており、今後のハイテク社会化に伴い、その消費量はますます増加する傾向にある。し かしながら、レアメタル資源の国内生産はほとんどなく、資源の供給面を全面的に海外 に依存しているのが現状である。従って、レアメタル資源の安定供給確保は今後のハイ テク産業における技術革新の実現と経済安定保障上極めて重要な課題とされる。安定供 給を図るためには、

国内外における探鉱開発

② リサイクル技術の開発

③ レアメタル備蓄

などの対策を総合的に推進する必要がある。このうち、①の探鉱開発は小資源国である 日本においては非常に困難であり、かつ海外からの輸入においては、鉱物資源供給源が 数か国に偏在しているため、供給国の政情不安や、鉱山や輸送機関などのトラブルによ り供給が不安定である。また、しばしば価格の暴騰による供給不安定等も発生している。 技術立国である我が国では、②の技術開発、すなわち廃棄対象の小型電子機器や触媒の スクラップからのレアメタル回収技術の開発が技術立国である我が国の残された唯一 の道である。③については既に実行されているが、現在の備蓄量で十分かどうかは明ら かではない。

### 1.2 研究の背景と研究の目標

廃小型電子機器や廃触媒には有価なレアメタルが数多く使われており, 殆ど鉱物資 源のない日本にとって, これらを含むスクラップからの資源回収・リサイクル技術の開 発は, ゼロエミッションの観点からも極めて重要であり, 技術立国日本の持ち味を活か す道である。

一方,一次産業である農林水産業、水産加工業・食品加工業から大量のバイオマス廃 棄物が発生しており,海洋投棄ができなくなった現在,その処理法や有効活用技術の開 発も急を要する問題となっている。

これらの問題を解決するために、以下に示すような研究開発を行っていく。

#### (1)廃電子機器の適正処理技術の確立(資源循環社会の実現)

本研究は,湿式法によるレアメタルの回収技術の開発を目的としており,省エネタイ プでしかも環境保全型の適正処理技術を確立することによって,世界中で発生している 携帯電話やディスプレイなどの廃小型電子機器や廃触媒から希少金属元素を回収し,資 源循環型社会を実現する。

#### (2) 廃棄物低減および地球環境保全

廃電子機器には多くの有価金属元素が含まれているが、一方では鉛、ヒ素やビスマス などの有害重金属も含まれており、これらを放置すると地球環境汚染につながる。スク ラップ中の微量重金属を回収することによって、廃棄物の低減および無害化されたレア メタルの資源化につながる。

#### (3) 資源の安定供給・産業基盤の充実

レアメタルは日本の競争力が強い高級特殊鋼や電子部品産業の原料であり、国内に存 在するこれらのスクラップは、本質的に資源のない日本の備蓄の一部である。

#### (4) 各県が管理している産業廃棄物処理場の残余年数の延命

## (5)吸着剤としてバイオマス廃棄物を有効利用した地球環境保全およびバイオマス廃 棄物の資源化

(6)<u>間接的に期待されるものとしては</u>,レアメタルは電子機器やそれらの材料として必 須な原料であり、それを安定供給できることは、電気・電子・情報・機械・材料等の科 学技術の発展につながる。 リサイクルを効率的に行うためには、対象物の発生状況や品位、形態等を把握するこ とが重要であるが、レアメタルの場合はその利用の歴史が浅く市場が不安定であるため 基本的なデータがほとんど公開されていないのが現状であり、その中から有価金属を回 収する技術の確立は困難であることが予想される。しかし、活発な資源循環型社会への 移行が求められている今日、廃電子機器や廃触媒などからのレアメタルのリサイクル技 術の研究開発が急務である。

本プロジェクトの最終目標を達成するためには、以下に示す二つ大きな研究テーマを クリアすることが重要であり、その一つは「ターゲットリーチング法の開発」であり、 もう一つは「ターゲット吸着材・吸着法の開発」である。

### 1.3 廃電子機器からのターゲットリーチング法の開発とその応用

従来から貴金属・レアメタルの製錬・回収のために、高い選択性を有する吸着材の開 発が行われてきた。しかし、多種多様な廃電子機器等から目的金属イオンだけを回収す るには、今までと異なり20-30種類の共存する金属イオンの中から目的金属イオン だけをワンステップで吸着するような分離技術の開発が必要である。そこで、本プロジ ェクトでは吸着材で分離・回収する前に、特定の金属イオンだけを溶離したり、あるい は酸浸出する前にアルカリ処理することによって、特定の金属イオンだけを溶離するよ うな「ターゲット浸出法の開発」を目指した。本年度は廃電子機器の中でも金の含有量 の高い携帯電話の基板部分をターゲット浸出し、その浸出選択性を検討した。

# 1.4 バイオマスがもつ特異的な相互作用とその細孔構造制御によって革新的な分離 機能を発現する新規吸着材の開発とその実用化技術の構築

今までに、我々は様々なバイオマスを活用して、有価金属の回収および有害金属の除

去を行うことによって、資源循環および環境保全を同時に達成するための基礎研究から 実用化を目指した応用研究を行ってきた。その結果、それぞれのバイオマスが持ってい る特徴を活かして、例えば鉛に高い選択性を示すアルギン酸やペクチン酸、貴金属、特 に金に対して高い還元能力を有しているタンニンなど、興味ある結果を見出すことに成 功してきた。このような我々の様々な研究結果から、多数のバイオマス(キチン、キト サン、ペクチン酸、アルギン酸、タンニン、樹皮等)の中でも、実用化を目指した吸着 材の素材として最適なものが見えてきた。それは、工業的な吸着材を開発するための素 材としての次のような条件であろう。

①高い吸着性能(吸着容量、吸着速度等)を有すること

②物理的耐久性、化学的な安定性が高いこと

③素材自身にキレート形成能を有し、化学修飾が容易であること

④分離プロセスの最適化するための吸着材の形状ビーズ、膜、中空糸、繊維な

ど)が選択できること

⑤素材の親水性と疎水性のバランスが自由にとれること

さらに、これらの素材をマトリックスにして新たに開発された吸着材の<u>大きな特徴は、</u> 高分子集合体あるいは架橋構造を有する高分子ゲルである。このようなゲルは単なる材 料としての機能発現のみならず、複数の相互作用が集積された「分離場」を形成する。

本研究では、上の条件を満足するバイオマス廃棄物として、蟹や海老の殻から得られ る生体高分子であるキチン・キトサンを原料として、各種の架橋剤を用いて不溶化し、 3次元の網目状に構造化したものを分離媒体として用いた。これらのバイオマスである キチンおよびキトサンをゲル化するメリットは、水や酸性水溶液に可溶なキトサン等を 不溶化することだけでなく、柔軟性のある3次元構造のゲルネットワークを形成するこ とにある。このようにして形成されたゲルネットワークはさまざまな相互作用が集積す ることにより特異的な分離機能を発現することが期待される。 近年、生体物質を使用する金属の分離は鉱工業分野においても注目され、 *Biohydrometallurgy*という新たな領域として国際的にも高く評価されている。筆者らは、 このような天然に存在する物質による環境汚染浄化や資源回収技術を確立することに よって、生ごみとしての蟹や海老の殻、あるいは蜜柑の皮、樹脂などのバイオマス廃棄 物の有効利用と水圏中の有害物質の除去や有価資源の回収を同時に解決でき、一石三鳥 の環境保全型循環社会の構築を目指したシステムの開発を目指している。

本プロジェクトでは、以下に示す研究戦略に基づいて、まず、廃電子機器や太陽光廃 パネルからの「ターゲットリーチング法の開発」を検討した。本技術についての検討は 今までほとんど行われておらず、これからの大きな検討課題として重要であると思われ る。本技術が確立すれば、吸着材の性能だけでなくターゲット金属イオンに共存してい る他の金属イオンの数を減らすことができ、分離・精製を容易にすることができる画期 的な方法となる。

次に重要な点は、ターゲット金属イオンに対する高い吸着選択性を有する吸着材の開 発である。ここでは、海老や蟹の殻から得られるキチンおよびキトサンを出発原料とし て、多くの配位子を容易にワンステップで導入できる方法をいくつか見出し、その評価 (吸着選択性、吸着平衡および吸着速度)を行った。すなわち、廃電子機器中の貴金属 (金、パラジウム、白金など)およびレアメタル(インジウム,タングステン,モリブ デン,バナジウム,コバルト,ニッケルなど)の濃縮・回収のための新規吸着材の開発 を行い、「ターゲット金属に対する高い選択性および高い吸着速度を有する吸着材の分 子設計・細孔構造設計」、および「キレート配位子の選択性と化学構造の最適化」を行 った。

実用化のためには、これらの基礎データを基に工業的な分離回収プロセスへの応用技術の開発が重要である。すなわち、一つは「カラム法による超高速処理技術の開発」であり、これは吸着材が貫通孔をもち、超多孔性のキトサンに高密度の配位子を導入した

- 7 -

キトサン誘導体の簡易型合成法の確立を目指し、しかも「架橋と配位子導入を同時に達 成する」ことができる優れた技術開発の検討である。また、このようなカラム法とは別 に、ターゲット金属イオンに対する吸着選択性や分離・濃縮速度を大幅に増加させるた めに、現在使用されているろ過材にキトサンやキトサン誘導体をコーティングする技術 開発について、その最適化を行い、工業化を目指す。

以下に、それらの「研究戦略の詳細」について述べる。

# <u>1.4.1</u> [研究戦略 その1] 小型廃電子機器から高選択的なリーチング法 (ター ゲットリーチング法) の開発

廃電子機器からの有用な貴金属、レアメタル、およびレアアースを回収するための最 も重要な課題の一つは、ターゲット金属イオンに対して高選択性を示す吸着材の開発で ある。しかしながら、廃電子機器のような廃棄物から浸出された溶液中には20-30種類 の金属イオンが溶解しており、その中から高選択的にターゲット金属イオンのみを吸着 材の選択性だけで分離・回収するのは非常に困難である。したがって、吸着による選択 性だけで分離・回収するのではなく、廃電子機器から浸出する際に、ターゲット金属イ オンに対して高い選択性を発現する浸出法を開発することができれば、その後の吸着に よる選択的な分離・回収プロセスを簡略化することが可能となる。

本プロジェクトでは、以下に示す2種類の廃棄物について検討した。

- ①廃棄された携帯電話の浸出液からの金の回収のために、ターゲットリーチング法 を活用できないか検討した。
- ②カルコパイライト系の太陽光廃パネルを対象にし、その廃パネルからのインジウム、ガリウムの高選択的な分離・回収を目的にした。廃パネルにはこれらのレアメタル以外に、銅、亜鉛、セレンなどいくつかの金属イオンが存在しており、これらを浸出の段階で分離できるような浸出液の選択が重要である。

# <u>1.4.2</u>[研究戦略 その2] キチン、あるいはキトサンを素材とした高選択的吸 着材の分子設計と合成

筆者らは新しいキレート樹脂の開発のために、本来それ自身がキレート形成能を有し ている蟹や海老の殻から得られるキチン・キトサンを吸着材の素材として利用した。こ れらは、カニやエビが外敵から自分たちの身を守るための外殻を形成するために、身体 の一部として自然界から炭素や窒素を固定化して形成されたものである。このものは、 多糖類の中で唯一の塩基性天然多糖類であり、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。以下に、吸着材開発のための研究戦略を示す。

- ① キトサン由来のアミノ基(-NH<sub>2</sub>)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する。
- ② 目的金属イオンに対して高選択性を発現させるためには、新たに導入される配位原子の種類(-NH-, -S-, -O-等)を選ぶこと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 キトサンは各種の有機酸に容易に溶解するため成形が容易であり、真球状体、 ナノファイバー、および膜として利用することができ、その分離機能性を十分 に発揮できる形態の最適化が可能である。
- ⑤ キレート配位子がもっている一般的性質に加えて、担体(素材)の構造特性や 表面特性も重要であり、その特性を活かす工夫が重要である

# <u>1.4.3</u> [研究戦略 その3] 各吸着材による金属イオン吸着選択性および廃電子 機器や廃触媒等からのレアメタル回収への応用

本報告では特に実用化プロセスの構築を目指して、安価でしかも反応ステップが少な くてすむ合成プロセスを確立し、工業用吸着材の開発を行った。本研究では、廃電子機 器からのレアメタル (V, Mo, W等) や貴金属 (Au, Pd, Pt等)の回収はもちろんのこ と、亜鉛精錬残渣に数百 ppm 存在しているインジウム(In)およびガリウム(Ga)の回収、 および重金属 (Cd, Pb, Cr等)の除去のために、高選択的でしかも高吸着容量を達成で き、それらの実用化を目指した。そのための研究戦略を以下に示す。

- 工業化を実現するために、原料として安価な<u>キチンを出発原料とし</u>、これを各 種の架橋剤を用いて架橋後、脱アセチル化することにより架橋キトサン(CLAC) の合成法を確立する。さらに、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省エネタイプの合成プロセスを確立する。
- ② 架橋キトサン(CLAC)やキトサンを基体として新規なキトサン誘導体を合成し、 これによる金属イオンの吸着特性を検討する。
- ③ キトサンを利用した吸着材の合成は、一般に架橋反応とキレート配位子導入を 別々に行っており、ステップ数が多く工業化が困難であった。そこで「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」の開発を行う。

# <u>1.4.4</u> [研究戦略 その4] 貫通孔を有する超多孔性キトサン誘導体を充填剤とし たパーフュージョンクロマトグラフィー開発と貴金属・レアメタルの高速分離、濃縮

キトサンを用いてエマルション法により調製した「貫通孔を有する超多孔性キトサン真球状体(OWOC)」を合成する。この吸着材は強制対流を利用することができ、通液性が高く、レアメタルの超高速分離、回収、濃縮への応用が期待される。 ① OWOCの細孔構造は、キトサン溶液を含んだO/W/Oエマルションから容 易に調製できる。内相の有機相の液滴サイズとキトサン水溶液との混合割合を 制御することによって、その細孔構造を制御する。

- ② OWOCに新たな配位子を導入することによって、高い選択性、高い吸着容量、 そして高い吸着速度を発現するキトサン誘導体の合成を行い、短時間で高効率 的なレアメタルの分離、回収システムが構築される。
- ③ 工学化を目指して、超多孔性キトサン誘導体(貫通孔を有するキトサン誘導体) を合成し、パーフュージョンクロマトグラフィー\*)への応用・実用化を目指す。 貫通孔による従来の処理速度の10倍から100倍の吸着速度を実現し、高い吸 着選択性、高い吸着速度、高い吸着容量の三拍子揃った資源循環システムを構 築する。

\*) 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<sup>-1</sup> 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。

### 1.4.5 [研究戦略 その5] キトサンコーティングフィルターの開発と貴金属・レ

### アメタルの分離、回収

工業化を目指して、高速で大量処理を実現できる方法の開発の一つにろ過材にキト サンやキトサン誘導体をコーティングする方法を検討した。このフィルターの調製 法は簡単であり、さらに本フィルターは強制対流を利用することができ、通液性が 高く、レアメタルの超高速分離、回収、濃縮への応用が期待される。

- キトサンをコーティングしたフィルターカートリッジを浸漬法により合成する。
   このフィルターは通液性が高く、レアメタルの超高速分離、回収への応用が期待される。
- ② キトサンコーティングフィルターは架橋を伴うコーティング法を開発すること によって再利用が可能となる。

③ さらにキトサンに新たな配位子を導入することによって、高い選択性を有する キトサン誘導体のコーティングフィルターの合成を行い、短時間で高効率的な レアメタルの分離、回収システムが構築される。

以上述べたような研究戦略に基づいて、本プロジェクトの研究を進めた。

### 第2章 廃棄された携帯電話の基板のターゲットリーチング法の開発

### 2.1 緒言

本章では、廃携帯電話の基板からレアメタルを回収する技術を構築することを目的と し、これらの廃棄物の粉砕条件およびリーチング液の検討をおこなった。粉砕は遊星ボ ールミルにて行い、粉砕条件は回転数およびボール数の変化により形状を評価した。リ ーチング液は、①3M塩酸と3M硝酸の混合溶液、②3M塩酸と過塩素酸、の混合溶液の 2種類を用いた。また、リーチングの前処理として1Mの水酸化ナトリウムと接触させ た後、①および②のリーチング液にてリーチング実験を行った。

### 2.2 実験操作

廃携帯電話を手作業で分解し、IC チップなどが多数用いられた電子基板、液晶画面部 分、外枠などのプラスチック部分、また携帯電話の充電池であるリチウムイオン電池な どを分離した.得られた電子基板はボールミルに装填できる程度の大きさ(5 mm~8 mm角) まで手作業で粗粉砕した。



【実験操作フローチャート】

#### 2.2.1 遊星ボールミルによる粉砕条件の検討

粉砕条件の違いによる粉末の粒度分布を測定するために、まず遊星ボールミルを 200rpm あるいは 300rpm で回転させたときのジルコニアボールの個数を検討した。

**[粉砕条件]** 投入試料重量:8g、ジルコニアジャー 、10mm ジルコニアボール×5個 20mm ジルコニアボール×2、3および4個 公転スピード:200rpm あるいは300rpm、粉砕時間:8h

得られた試料は粉砕後に分析ふるいにより、500μm 未満、500μm から 1000μm、および 1000μm 以上の大きさの3種類に分級し、各粒度の収率を求めた。公転スピード 200rpm の実験結果を Fig.2-1 に、公転スピード 300rpm の実験結果を Fig.2-2 に示す。



Fig.2-1 Relationship between zirconium ball number and weight of crushed electronic board at 200rpm.



Fig.2-2 Relationship between zirconium ball number and weight of crushed electronic board at 300rpm.

この結果、レアメタルが多く含まれる 500µm 以下の粉末が多く得られた条件は、回転数 300rpm、ジルコニアボール 20mm×4 個と 10mm×5 個の組み合わせであった。これ以上 ボール数および回転数を増やすことは装置の都合上好ましくないことから、本組み合わ せで粉砕した試料を用いて今後の実験を行った。

### 2.3 携帯電話の基板からのレアメタルターゲットリーチング液の検討

### 2. 4 実験操作

2. 2により得られた 500µm 以下のサイズの微粉末と、500µm~1000µm サイズの小 片について、1gを精秤し、3 M の塩酸と 3 M の硝酸の等量混合溶液を 20ml 三角フラス コにいれ、30℃で 24 時間振とうした。24 時間後にろ過により固体を除き、得られたろ 液を 400ml メスフラスコで 200 倍希釈した。それを試料溶液として ICP により金属濃度 を測定した。また、1 M 水酸化ナトリウム 20ml と 24 時間振とうさせた小片及び微粉末 でも同様の操作を行い、金属の濃度を測定した。

また、2.2により得られた 500µm 以下のサイズの微粉末と、500µm~1000µm サイ ズの小片について、塩酸存在下で過酸化水素水を加えることで、含有貴金属を塩化物錯 体に転化して溶解させる操作を行った。3gの粉末に 8M の塩酸を 15ml 加え、そこに 30% 過酸化水素水を 45ml 徐々に加えたのち、気泡の発生がなくなってからろ過により残渣を 除いた。得られたろ液を 200ml にし、その溶液を 50 倍希釈して分析用試料溶液とした。 それを試料溶液として ICP により金属の濃度を測定した。また、1M 水酸化ナトリウム 20ml と 24 時間振とうさせ、前処理した小片及び微粉末でも同様の操作を行い、金属の 濃度を測定した。

### 2.5 結果と考察

#### 2.5.1 3M 塩酸と 3M 硝酸の混合液による貴金属・レアメタルの浸出

3M 塩酸と 3M 硝酸の混合液によるレアメタルの浸出実験について検討した。Table 2-1 に 3M 塩酸と 3M 硝酸の混合液による微粉末(~500µm)および小片(500µm~1000µm) のレアメタル浸出の結果を示す。また、酸混合溶液でリーチングする前に1N 水酸化ナ トリウムで振とう処理したもの、および処理していないものについてもあわせて検討し た。結果を Table 2-1 に示す。この結果より、Fe のリーチングの結果は微粉末および小 片ともに1N の NaOH で前処理した場合は、前処理しない場合と比較して 1/10 の濃度で あった。Fe は基板中に多く含まれており、レアメタルを回収する際の阻害となるが、リ ーチング処理の段階で 1N-NaOH で前処理することによって Fe を除くことが可能である ことが示唆される。また、レアメタルや貴金属に関しては1N の NaOH で前処理してい ない微粉末の場合は、Pt がリーチング液に含まれないが、1N-NaOH で前処理した場合は 650ppm 含まれていることが分かった。一方、微粉末の Pd の場合は1N-NaOH で前処理 した場合は 0ppm であり、1 N-NaOH で前処理しない場合の方が多くの濃度(60ppm)が 含まれていた。

Table 2-1 Effect of treatment with 1N-NaOH before leaching with the 3N-HCl and 3N-HNO<sub>3</sub> mixture solution.

金属		Cu	Fe	Zn	Mn	Ni	Pd	Pt	Au
1N-NaOH 処理なし	微粉末	6886	4184	199	216	1056	60	0	79
[ppm]	小片	6115	460.8	0	0	295.4	2.5	556.3	17.3
1N-NaOH 処理あり	微粉末	3739	399.8	96.3	19.1	594.1	0	649.7	36.8
[ppm]	小片	5115	34.8	0	0	280.2	2.2	428.3	12

### 2.5.2 8M 塩酸と過酸化水素水の混合液による貴金属・レアメタルの浸出

Table 2-2 に 8M 塩酸と過酸化水素水による金属の浸出の結果を示す。Zn は 1 N-NaOH で前処理しないと 200ppm 含まれるが、前処理をすると 20ppm と 1/10 以下の濃度となった。この結果より、ベースメタルをリーチングで分離するためには、酸でリーチングす る前の 1 N-NaOH の処理は効果的であることが分かった。

小片からのリーチング液の結果、Ptは1N-NaOH 処理しなかった場合176ppm、処理した場合は0ppmという結果となった。Auに関しては小片の場合は1N-NaOH 処理をしない場合と比較して、1N-NaOH 処理をした場合は10倍の濃度であった。微粉末の結果に関しては、1N-NaOHで前処理することによって、塩酸で溶出しやすくなっている。

以上のように、酸で浸出する際に、前処理として NaOH などのアルカリ処理をするだけで、酸の浸出挙動が異なっており、ターゲットリーチングの可能性を示唆している。

金属		Cu	Fe	Zn	Mn	Ni	Pd	Pt	Au
1N-NaOH 処理なし [ppm]	微粉末	2255	300	200.2	9.1	152.6	0	143.4	7.9
	小片	2556	150	131.1	0	261	6.2	176.1	5.7
1N-NaOH 加理あり	微粉末	1844	271.3	19.3	13	441.1	15.6	176.7	18.3
[ppm]	小片	936	159	65	53	357	0	0	62

Table 2-2 Effect of treatment with 1N-NaOH before leaching with the 8N-HCl and  $H_2O_2$  mixture solution.

### 第3章 キチンおよびキトサンを原料とした高選択的吸着材の分子設計と合成

### 3.1 緒言

キチンは天然に存在する多糖類であるが、その有効利用の開発が遅れているためほと んどが廃棄されている状態である。その生産量は天然多糖類の中では最も豊富とされて いるセルロースに匹敵するといわれており、年間一千億トンともいわれている。その膨 大な量だけをとってみても、未利用資源としての重要性が理解できる。しかもキトサン はアミノ多糖類であることから、セルロースとは異なった利用開発が可能であると考え られ、新しいタイプの天然機能性材料として化学工業のみならず、農業、製薬、電子工 業および医療などの多くの分野で注目を集めている。



Fig. 3-1 Chemical structures of cellulose, chitin and chitosan.

Fig. 3-1 にセルロースとキチンおよびキトサンの化学構造を示した。植物繊維の骨格を なすセルロースの2位の炭素に結合した水酸基(OH)を、アセトアミド基に置き換えたも のが「キチン」であり、陸産の昆虫類、あるいは水産物のエビ、カニ、オキアミなどの 甲殻類の外殻成分を構成している。エビやカニの殻は、このキチンとタンパク質、カル シウムの3成分から構成されている。キチンを濃厚な荷性ソーダ水溶液中で加水分解す ると、アセトアミド基がアミノ基になった「キトサン」という物質を得ることができる。 キトサンは一級アミノ基を有しているので、希薄な無機酸や有機酸水溶液に溶解し、化 学修飾および成形などが比較的容易であり、種々の応用の可能性を秘めた新素材である。

本研究では、キチンおよびキトサンを出発原料として各種のキレート配位子を導入し たキトサン誘導体を新たに開発し、これらを用いて国家備蓄対象レアメタルや貴金属イ オンに対する選択性および吸着性能(吸着速度、吸着容量や再利用など)について検討 した。さらに、その吸着特性を利用して廃電子機器や廃触媒からの有価金属の回収や有 害金属の除去することによって廃棄物を資源化し、21世紀における科学技術の発展に 欠かせないレアメタル・貴金属・レアアースの供給源とする分離精製技術の構築を目指 す。

### 3-2 キチンを出発物質とした架橋キトサンおよび架橋キトサン誘導体の合成

ここでは、<u>キトサンではなく、キチンを出発物質とした</u>架橋キトサンおよび架橋キト サン誘導体の合成を行った。<u>キチンから出発するメリットは金属イオンと相互作用する</u> <u>キトサンのアミノ基の保護が必要ないことである。</u>今まで多くの研究者が行ってきたよ うに、キトサンから架橋キトサン、あるいは各種のキトサン誘導体を調製する場合には アミノ基の保護をする必要があるが、キチンを出発物質にすればキチンの化学構造式か ら明らかなように(Fig.3-1)アミノ基はアセチルアミド基として存在しており、保護の必 要はなく、より簡便な操作で架橋キトサン(CLAC)の調製が可能となる。さらに架橋 処理後、脱アセチル化することによって、よりフリーなアミノ基が得られる。このよう にして得られた架橋キトサンは、現在キレート樹脂やイオン交換樹脂の基体として利用 されているクロロメチル化ポリスチレン樹脂の代替物質として多いに期待される。

<u>ここで調製された架橋キトサン(CLAC)に新規な配位子を導入する場合、キトサン</u> <u>由来の窒素を利用することによって、ワンステップでキレート配位子を導入することが</u> <u>でき、工業的吸着材としての応用が大きく拡がることになる</u>。

#### 3.2.1 キチンを出発原料とした架橋キトサン(CLAC)の合成

CLAC の合成スキームを Scheme 3-1 に示す。キチン 100 gをエピクロロヒドリン 500 ml とジメチルスルホキシド 400 ml の混合溶液に混ぜ、氷浴中 3 時間撹拌した。そこに 0.5 N NaOH を 500 ml 混合した。架橋中に水酸化ナトリウムによる脱アセチル化を防ぐために 氷浴中で48時間撹拌した。架橋されたキチンを脱アセチル化するために、45 wt%の NaOH に混合し 120-130℃で 4 時間加熱撹拌を行った。溶液を中和し、ろ過した後、蒸留水、 エタノール、酢酸、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、最後に蒸留水で pH が中 性になるまで洗浄を繰り返した。乾燥機で乾燥させて架橋キトサン (CLAC) を得た。 生成物の確認は元素分析および FT-IR (SIMADZU FT-IR-8200) を用いて行った。また、 塩酸の吸着実験結果から、脱アセチル化度が 90%以上であることがわかった。



Scheme 3-1 Synthesis of cross-linked chitosan (CLAC) from chitin.

キチンより合成した架橋キトサン(CLAC)の FT-IR スペクトルは、試薬のキトサンの FT-IR スペクトルと同じスペクトルが確認された。0.1 N HCl および 2%酢酸水溶液中でも溶解しなかったことから、架橋処理も十分に行われていると思われる。

3.2.2 CLACを基体としたジメチル架橋キトサン誘導体 (DMC)の合成

CLAC 10gを三つロフラスコに入れ、蒸留水 250 cm<sup>3</sup> に分散後、ギ酸 7.9g(CLAC の 5 倍モル)を加えた。そこにホルムアルデヒド 5.2g(CLAC の 5 倍モル)を滴下し、75℃、 24h 加熱攪拌を行った。反応後ろ過を行い、蒸留水およびエタノールを用いて洗浄し最 後に乾燥機で乾燥させた。合成スキームを Scheme 3-2 に示す。



Scheme3-2 Synthesis of *N*-dimethyl chitosan(DMC).

### 3.2.3 CLACを基体としたチオ尿素型キトサン誘導体(MTUC)の合成

CLAC を基体としてチオ尿素化架橋キトサン(MTUC)の調製を行った。MTUC の合成スキームを Scheme 3-3 に示す。CLAC を 5g(0.015 mol)、1,4-ジオキサン 100 ml と水 100 ml の混合液中に1時間分散させ膨潤させた。イソチオシアン酸メチルを 11.0 g(10 倍当量)入れて、70℃で 48 時間撹拌させ、ろ過後、水とエタノールで洗浄し乾燥させた。生成物の同定には元素分析にて行った。硫黄の導入率は 76.6%と高い値を示し、チオ尿素は CLAC に固定されていることが確認された。



Scheme 3-3 Synthesis of methyl thiourea chitosan (MTUC).
#### <u>3.2.4</u> CLAC を基体としたグルコース型キトサン誘導体 (GLC) の合成

CLAC を基体としてグルコース化架橋キトサン(GLC)の調製を行った。GLC の合成 スキームを Scheme3-4 に示す。CLAC 5 g (0.023 mol) を三つロフラスコ中で DMF50 cm<sup>3</sup> に分散させ、1 時間撹拌を行った。そこへ蒸留水 100 g に溶解させた D-(+)-グルコース 41.3 g (0.23 mol) を流し込み、60 °C、48 時間加熱し、撹拌を行った。ろ過後、エタノ ールで洗い、反応溶媒を DMSO に置換した後、三つロフラスコに入れ、DMSO に溶解さ せた還元剤であるテトラヒドロほう酸ナトリウムをゆっくり流し込み、常温で窒素雰囲 気下で 24 時間撹拌した。その後、ろ過を行いエタノールで DMSO を洗い流し、蒸留水 で洗浄後、約 1N の硝酸中でホウ素を脱離させ、水酸化ナトリウム、蒸留水の順で中性 になるまで洗浄した。最後にエタノールで洗浄し GLC を得た。生成物の同定には元素分 析を用いた。その結果を Table3-1 に示す。

Table 3-1CHN elemental analysis for GLC.

	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)
GLC(実測値)	41.54	6.95	5.09	
GLC(理論値)	42.02	7.33	4.01	46.02

調製後のキトサン誘導体は理論値に近い値が得られており、グルコースが CLAC に導入 されていることが分かった。



Scheme 3-4 Synthesis of glucose chitosan (GLC).

## <u>3.2.5 CLAC を基体とした 4 級化ピリジニウム化キトサン誘導体([QPMC][Cl] お</u> よび[QPBC][Cl]))の合成

2 種類の 4 級化ピリジニウム(メチル基およびフェニル基)を導入したキトサン誘導体の合成をおこなった。

(i) 4 級化ピリジルメチルクロライドを固定化したキトサン誘導体([QPMC][Cl])の 合成

4 級化したピリジンを持つ、4-ピリジルメチルクロライドを固定化したキトサン誘導体 を調製した。まず、[QPMC][CI]の配位子となる、4-ホルミル-1-メチルピリジニウムイオ ニド (FMPI) を合成した。ナスフラスコに THF を 200 ml 入れ、4-ピリジンカルボキシ アルデヒドを 16.1 g (0.15 mol)とヨウ化メチルを 21.3 g (0.15 mol)を入れた後、オイルバ ス中で 30℃、24 時間撹拌を行い、橙色の固体を得た。その後、酢酸エチルで洗浄し、生 成物を得た。生成物の同定は <sup>1</sup>H-NMR にて行い、目的物 FMPI であることを確認した。

次いで、先ほど合成した FMPI を CLAC に導入した後、Schiff's base にした。DMF 200 ml 中に CLAC4.84 g (10 倍当量)を1時間分散させ、膨潤させた。FMPI の入ったナス フラスコに入れ、24 時間、80℃で撹拌した。ろ過後、エタノールで洗浄し乾燥させた。 それを三ロフラスコに入れ、5 g のテトラヒドロほう酸ナトリウムを溶解させた DMSO 100 ml を加え窒素雰囲気下で 24 時間、室温で撹拌した。ろ過後、水とエタノールで洗 浄し、乾燥し、Schiff's base を還元し、[QPMC][I]を得た。次に、ヨウ化物イオンを塩化 物イオンにイオン交換する。カラムに[QPMC][I]を詰め、上から 1 mol dm<sup>-3</sup> の水酸化ナト リウムを 1 L 通液し、[QPMC][OH]に交換し、さらに 1 mol dm<sup>-3</sup> の塩酸を 1 L 通液し、 [QPMC][CI]にした。その後、ろ液が中性になるまで pH 試験紙で確認しながら蒸留水を 通液し、乾燥させた。一連の合成スキームを Scheme 3-5 に示す。



Scheme 3-5 Synthesis of quaternary pyridylmethyl chitosan chloride ([QPMC][Cl]).

(ii) 4級化ピリジルベンジルクロライドを固定化したキトサン誘導体

([QPBC][Cl])の合成

4級化したピリジンを持つ、4-ピリジルベンジルクロライドを固定化したキトサン誘導体を調製した。まず、[QPBC][CI]の配位子となる、1-ベンジル-2-ホルミルピリジニウム ブロミド(BFPB)を合成した。ナスフラスコに2-ピリジニウムブロミドを10.7g(0.1 mol) とベンジルブロマイドを17.1g(0.1 mol)入れ、60℃、18時間撹拌を行い、生成物を 80℃にし、酢酸エチルを入れ撹拌した後デカンテーションした。その後、酢酸エチルを 除去し、赤褐色の固体を得た。生成物の同定は<sup>1</sup>H-NMRで行った。

次に、DMF 200 ml 中に CLAC 4.36 g (5 倍当量)を1 時間分散させ、膨潤させた。 それを、BFPB の入ったナスフラスコに入れ、24 時間 80℃で撹拌した。ろ過後、酢酸エ チルで洗浄し乾燥し、目的物を得た。さらに、三口フラスコに入れ、5 g のテトラヒド ロほう酸ナトリウムを溶解させた DMSO 100 ml を加え室温、窒素雰囲気化で 24 時間撹 拌させた。ろ過後、水とエタノールで洗浄し、乾燥させ、[QPBC][Br]を得た。次に、臭 化物イオンを塩化物イオンにイオン交換する。カラムに[QPBC][Br]を詰めて、上から 1 mol dm<sup>-3</sup>の水酸化ナトリウムを1L 通液し[QPBC][OH]に交換し、さらに1 mol dm<sup>-3</sup>の 塩酸を1L 通液し[QPBC][Cl]に交換した。その後、ろ液が中性になるまで pH 試験紙で 確認しながら蒸留水を通液し、乾燥させ、最終目的物である[QPBC][Cl]を得た。一連の 合成スキームを Scheme 3-6 に示す。



Scheme 3-6 Synthesis of quaternary pyridylbenzyl chitosan chloride ([QPBC][Cl]).

3.2.6 CLAC を基体とした 3-(メチルチオ)プロピルキトサン誘導体(MTPC)の合成

CLAC を基体として、チオエーテルを含んだ架橋キトサン(MTPC)の調製を行った。MTPC の合成スキームを Scheme 3-7 に示す。CLAC を 5 g (0.015 mol)、1,4-ジ オキサン 100 ml と水 100 ml の混合液中に 1 時間分散させ膨潤させた。3-(メチルチオ) プロピオンアルデヒドを 16.67 g (0.155 mol)加えた。60℃、12h 撹拌した後、エピクロロ ヒドリン(クロロメチルオキシラン)5.92 g (0.062 mol)を加え、さらに 3h 撹拌し、0.5M 水 酸化ナトリウム 40 cm<sup>3</sup>を加えた。80℃、12h 撹拌後、DMSO 100 cm<sup>3</sup>にテトラヒドロホウ 酸ナトリウム 5g を加え、60℃、24h、窒素雰囲気下で撹拌し反応させた。アセトンと蒸 留水で洗浄後、乾燥させ MTPC 得た。その導入率は90%以上であった。



Scheme 3-7 Synthesis of methylthiopropyl chitosan (MTPC).

#### 3. 2. 7 CLAC を基体としたポリオール型キトサン誘導体の合成

CLAC から、5 種類の糖(グルコース、ガラクトース、フルクトース、マンノースお よびアラビノース)を配位子としたキトサン誘導体を合成した。これらの調製法を Scheme3-8 に示す。一例として、ガラクトース化架橋キトサン (GALC)の調製法を示す。 CLAC4g (0.0185 mol)を三ロフラスコ中で、N,N-ジメチルホルムアミド 50 cm<sup>3</sup>に分散 させ、1 時間程度撹拌を行った。そこへ蒸留水 80gに溶解させた D-(+)-ガラクトース 32.9 g (0.185 mol)をゆっくり流し込み、60 ℃、48 時間で加熱撹拌を行った。反応後、ろ過 を行い、エタノールで軽く洗い、ジメチルスルホキシドに置換し、三ロフラスコに入れ、 テトラヒドロほう酸ナトリウムを入れ、常温で窒素雰囲気下 24 時間撹拌反応させた。そ の後ろ過を行い、エタノールでジメチルスルホキシドを洗い流し、蒸留水で洗浄後 1N の硝酸中で半日撹拌した。ろ過後、水酸化ナトリウムを用いて洗浄を行い、蒸留水で中 性になるまで洗浄し、最後にエタノールで置換し、乾燥機で乾燥させ GALC を得た。生 成物の同定には、FT-IR (SIMADZU FT-IR-8200)および元素分析を用いた。これらの導 入率は90%以上であった。



R : polyol



Scheme3-8 Synthesis of polyol chitosan.

#### 3. 2. 8 CLAC を基体としたピリジニウムキトサン誘導体 (PMC) の合成

キチンを出発原料にした架橋キトサン(CLAC)を用いて、ピリジンを導入したキトサン 誘導体(PMC)を合成した。その名<sub>パペ</sub>スキームを Scheme 3-9 に示す。CLAC 5 g とジメ チルスルホキシド 250 ml を三口フラスコ中 60℃で 3 時間撹拌した。そこに、2-ピリジン カルボキシアルデヒドをゆっくり滴下し、48 時間 60℃で撹拌した。ろ過後、蒸留水とエ タノールを用いて、ろ液が透明になるまで洗浄を繰り返した。その後、生成物を蒸留水 に分散させ、そこにテトラヒドロホウ酸ナトリウム 5 g を粉末のまま少量ずつ加え、24 時間室温で撹拌した。ろ過を行い蒸留水で十分に洗浄を行った後、1NHClおよび1N NaOHを用いて洗浄し、最後にpHが中性になるまで蒸留水で洗浄を繰り返し、その後乾 燥させて架橋ピリジルメチルキトサン (PMC)を得た。生成物の確認はFT-IR (SIMADZU FT-IR-8200)および元素分析により行い、90%以上の導入率であることが明らかとなっ た。この方法で合成した架橋キトサン誘導体を以下に示す。



Scheme 3-9 Synthesis of *N*-pyridylmethyl chitosan (PMC).

## 3.3 貫通孔を有する超多孔性架橋キトサン真球状(OWOC)の合成でとキレート配 位子導入と架橋反応を同時に達成する方法の開発

パーフュージョンクロマトグラフィー用の吸着材を開発するため、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。また、OWOC に貴金属イ オンに対する親和性を付与するため、両末端に二官能基を有する試薬を用いて OWOC に固定化することによってキレート配位子を導入し、これと同時に架橋反応も達成で きる新規合成法の開発を行った。二官能基を有する試薬として 1,2-エタンジチオール を固定化したキトサン誘導体 EDTCC、1,2-アミノメタンチオールを固定化したキトサ ン誘導体 AETSC、o-アミノフェニルチオールを固定化したキトサン誘導体 CAPTC お よび GAPTC およびトリス(2-アミノエチルアミン)を固定化したキトサン誘導体 TAEAC の調製を行い、超多孔性キトサンの有効性について報告する。

#### 3.3.1 O/W/O エマルション法による超多孔性キトサン微粒子 (OWOC) の調製

OWOCの調製スキームを Fig. 3-2 に示す。キトサン 16.2 g を蒸留水 245.7 g に分散させ、アジピン酸 8.1 g を加えて 6 wt%キトサン溶液を 270ml 調製した。界面活性剤 Tween 60 を 5.4 g、キトサン溶液に溶解させ、 [Chitosan +]

Tween 60 濃度を約2 wt%とした。 一方、2 wt% TGCR ヘキサン溶液を 500ml 調製し、ウォータージャケット付きセパ ラブルフラスコに入れ、撹拌翼を用いて 20℃、250 rpm で撹拌を行った。先ほど調 製したキトサン溶液にヘキサン 50 ml を 加え、ホモジナイザーを用いて 17500 rpm、 10 分間撹拌し、キトサン溶液にヘキサン を乳化させたキトサン O/W エマルショ



Fig.3-2 Preparation of highly porous chitosan microspheres with throughpores.

ンを調製し、キトサン O/W エマ ルションを撹拌している 2 wt% の TGCR ヘキサン溶液へ流し込 んだ。ここで、撹拌翼による剪 断によってキトサン O/W/O エマ ルションが調製される。そのま ま 20°C、250 rpm で 2 時間撹拌 を行った。次に、2 wt%の TGCR



ヘキサン溶液を 250ml 調製した。 この溶液に、15 wt%塩化ナトリウ ム溶液を 250ml 加え、ホモジナイ

Fig.3-3 Preparation of O/W/O chitosan microspheres.

ザーを用いて 17500 rpm、6 分間撹拌し、ヘキサン溶液に塩化ナトリウム溶液を乳化さ せた高濃度塩化ナトリウム W/O エマルションを調製した。調製した塩化ナトリウム W/O エマルションを、セパラブルフラスコ中で撹拌しているキトサン O/W/O エマルシ ョンへ流し込み、20℃、250 rpm で約 12 時間程度撹拌を行った。ここで、高濃度塩化 ナトリウム W/O エマルションとキトサン O/W/O エマルションとの浸透圧差を駆動力 とした水の油相移動により、キトサン O/W/O エマルション内のキトサンが濃縮される。 その濃縮のモデル図を Fig. 3-3 に示す。エタノールを 100 ml 加え、30 分程度撹拌した 後、ろ過を行い、キトサン微粒子を得た。微粒子表面の TGCR を除去するため、エタ ノールを用いて洗浄し、乾燥させた。ここで、N2吸着脱着等温線の結果から物性評価 を行い、OWOC および市販のキトサン微粒子の物性を Table3-2 に示す。市販のキトサ ン微粒子は SEM 観察により細孔は確認されず、比表面積は 28.1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> とわずかに大き な値を示したので、小さな細孔を有すると考えられる。全細孔容積は 7.9×10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>、 平均細孔直径は 11.2 nm であった。一方、OWOC の SEM 観察を Fig.3-4 に示す。Fig.3-4 より、非常に多孔性であることが確認されたにも関わらず、比表面積は市販のキトサ ン微粒子と比較して大きい値(34.1 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)を示した。これは、OWOC は非常に大きな 孔が無数に存在するためであると考えられ、これにより大きな孔の存在が確認できる。 全細孔容積は 5.58×10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>、平均細孔直径 1.88 nm であった。

	比表面積[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	全細孔容積[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	平均細孔直径[nm]
OWOC	34.1	5.58×10 <sup>-2</sup>	1.88
Commercial chitosan particles	28.1	7.9×10 <sup>-2</sup>	11.2

### Table 3-2 市販のキトサン誘導体と OWOC の物性



Fig. 3-4 SEM images for OWOC.

## <u>3.3.2</u> OWOCに1, 2-エタンジチオールを固定化した架橋キトサン誘導体 (EDTCC)の合成

OWOC1g(6.2 mmol)を三ロフラスコ中で蒸留水:DMF=1:9混合溶液100 mlに 分散させ、35%ホルムアルデヒド5.3g(62 mmol)を滴下し窒素雰囲気下60□で48時 間加熱、攪拌を行った。ろ過を行い、エタノールで洗浄後、乾燥させた。脱水処理し たDMF60 mlに分散させ、1,2-エタンジチオール4.3g(62 mmol)を滴下し窒素雰囲気 下常温で72時間撹拌を行った。DMF:クロロメチルオキシラン=1:1混合溶液200 mlに分散させ60℃で1時間加熱撹拌更を行った。その後、0.5 mol dm<sup>-3</sup>水酸化ナトリ ウム100 mlを加え、更に60℃で15時間加熱撹拌を行った。反応後、ろ過を行い、エ タノール、蒸留水、塩酸および水酸化ナトリウムを用いて洗浄を行った。乾燥機で乾 燥させて EDTCCを得た。生成物の同定はFT-IR にて行った。この方法によりキレート 配位子導入と架橋反応を同時に達成する方法が確立できた。その合成スキームを Scheme 3-10に示す。



#### **EDTCC**

#### Scheme 3-10 Preparation of EDTCC.

## <u>3.3.3</u> OWOC に 2-アミノエタンチオールを固定化した架橋キトサン誘導体 (AETSC)の合成

スペーサーを介した 2-アミノエタンチオール固定化キトサン(AETSC)の合成スキ ームを Scheme 3-11 に示す。OWOC 7.7 g (47.9 mmol) を三つロフラスコ中で DMF50 ml およびエピクロロヒドリン 100 ml の混合溶液に分散させ、3 mol dm<sup>-3</sup>水酸化ナトリウ ム溶液 100 ml を加え、60℃で 2 時間、撹拌を行った。反応後、ろ過を行い、エタノー ルを用いて洗浄した。得られた中間体を三ロフラスコ中で DMF100 ml に分散させ、2 ーアミノエタンチオール 45.1 g (479.0 mmol) およびトリエチルアミン 14.5 g (143.7 mmol) を加え、窒素雰囲気下常温で 48 時間撹拌を行った。反応後、ろ過を行い、エ タノール、蒸留水、塩酸溶液および水酸化ナトリウム溶液を用いて洗浄した。乾燥さ せて AETSC を得た。生成物の同定は FT-IR にて行った。





Scheme 3-11 Preparation of AETSC.

3.3.4 OWOCに o-アミノフェニルチオメチルを固定化した架橋キトサン誘導体

(CAPTC)の合成(架橋剤:エピクロロヒドリン)

エピクロロヒドリンを架橋剤とスペーサーに用いた、o-アミノフェニルチオメチル 化キトサン固定化架橋キトサン (CAPTC) の合成スキームを Scheme 3-12 に示す。 OWOC 3 g (18.62 mmol) を三つロフラスコ中で、*N,N-ジメチルホルム*アミド 30 cm<sup>3</sup> に分散させ、120 rpm で 1 時間、撹拌を行い膨潤させた。そこへ反応基とスペーサー の役割であるクロロメチルオキシラン 14.60 g (186.2 mmol)、および触媒として 2 mol dm<sup>-3</sup> 水酸化ナトリウム溶液 30 cm<sup>3</sup>を加え、120 rpm、75℃、4 時間撹拌を行った。そこ に 2-アミノベンゼンチオール 11.65 g (93.08 mmol) を滴下し 120 rpm、80℃、24 時間 撹拌を行った。反応後、ろ過を行い、蒸留水、エタノール、クロロホルム、塩酸およ び水酸化ナトリウムの順で洗浄を行い、乾燥機で乾燥させ、生成物を得た。生成物の 同定は IR にて行った。官能基の導入率は 90%以上で得られた。



Scheme 3-12 Preparation of CAPTC.

<u>3.3.5</u> OWOC に o-アミノフェニルチオメチル化キトサンを固定化した架橋キト

サン誘導体(GAPTC)の合成(架橋剤:グルタルアルデヒド)

グルタルアルデヒドを架橋剤に用いた、*o*-アミノフェニルチオメチル化キトサン固 定化架橋キトサン (GAPTC) の合成スキームを Scheme 3-13 に示す。OWOC 2g (12.41 mmol) を三つ口フラスコ中で、*N,N-ジメチルホルムア*ミド 50 cm<sup>3</sup>に分散させ、120 rpm で1 時間撹拌を行った。次に 37 %ホルムアルデヒド 5.03 g (62.05 mmol) および 2-アミノベンゼンチオール 15.54 g (124.1 mmol) を加えた溶液に 5 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸溶液 60 cm<sup>3</sup>を滴下して 120 rpm、80℃、24 時間撹拌した。反応後、ろ別し蒸留水、エタノ ール、クロロホルムの順で洗浄を行い、官能基を導入した。官能基を導入したキトサ ン誘導体を *N,N-ジメチルホルム*アミド 50 cm<sup>3</sup>に分散させ、50 %グルタルアルデヒド 11 cm<sup>3</sup> (62.05 mmol) を滴下し、さらに 5 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸溶液 60 cm<sup>3</sup>を滴下して 120 rpm、 80℃、8 時間撹拌を行った。反応後、ろ過を行い、蒸留水、エタノール、塩酸および 水酸化ナトリウムを用いて洗浄を行い、乾燥機で乾燥させたのち目的の生成物を得た。 生成物の同定は IR にて行った。また、官能基の導入率は 90%以上で得られた。



## <u>3.3.6</u> OWOC にフェニルホスフィン酸を固定化したキトサン誘導体 (PPAC) の合成

OWOC 2.0 g(12.4mmol)を三口フラスコ内で DMSO 100 cm<sup>3</sup>に分散させ、120 rpm、 60 ℃で1時間撹拌した。その後、架橋剤として 25% グルタルアルデヒド溶液 50 cm<sup>3</sup> を少量ずつ滴下し、さらに 24 時間撹拌を行った。反応後、ろ過を行い、エタノール と蒸留水を用いて洗浄し、乾燥させた。次に得られた微粒子を三口フラスコ内で蒸留 水 100 cm<sup>3</sup>に攪拌翼を用いて 120 rpm、常温で1時間撹拌を行った。その後、還元剤と して水素化ホウ素ナトリウム 4.7 g(124 mmol)を粉末のまま約1時間かけて加え、24時 間撹拌を行った。反応後、ろ過を行い、蒸留水、エタノールで洗浄し、乾燥させ2級 アミンを有する架橋キトサンを得た。得られた架橋キトサン微粒子を三口フラスコ内 で1 mol dm<sup>-3</sup>の塩酸 50 cm<sup>3</sup>に分散させ、120 rpm、90℃で1時間撹拌を行った。その後、 フェニルホスフィン酸 17.6 g(124 mmol)を加え6 時間撹拌を行った後、さらにパラホ ルムアルデヒド 3.7 g(124 mmol)を加え 24 時間撹拌を行った。反応後、ろ過を行い、 蒸留水、0.1 mol dm<sup>-3</sup> 水酸化ナトリウム水溶液、0.1 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸、蒸留水、エタノー ルの順で洗浄を行った。乾燥機で乾燥させ、PPAC(phenylphosphinic acid chitosan)を得た。 合成スキームを Scheme 3-14 に示す。 生成物の同定は FT-IR にて行った。 700 cm<sup>-1</sup>、 754 cm<sup>-1</sup>にモノ置換ベンゼン由来のピークが確認された。また、リンとメチレン基の結合 を示すピークが 825 cm<sup>-1</sup>にも確認できた。よってキトサン微粒子へのフェニルホスフ ィン酸の導入はされていると考えられる。官能基の導入量は、水酸化ナトリウムの吸 着にて行った。PPAC における飽和吸着量は 3.48 [mmol g<sup>-1</sup>]、吸着平衡定数は 0.23 [dm<sup>3</sup>  $mmol^{-1}$ ]であった。キトサン 1.0 gにはアミノ基が約 4.0  $[mmol g^{-1}]$ 存在するため、水酸 化ナトリウムの飽和吸着量が 3.48 [mmol g<sup>-1</sup>]であったことから、フェニルホスフィン酸 の導入率は80%以上であると言える。



Scheme 3-14 Synthesis of phenylphosphinic acid chitosan (PPAC).

## <u>3.3.7</u> OWOC にジエチレントリアミンフェニルホスフィン酸を固定化したキト サン誘導体 (DPAC) の合成

OWOC 4.0 g(24.8 mmol) を DMF 100 cm<sup>3</sup>とエピクロロヒドリン 100 cm<sup>3</sup>混合溶液に 分散させ、撹拌翼を用いて 150 rpm、60 ℃で1時間撹拌を行った。その後、0.5 mol dm<sup>-3</sup> 水酸化ナトリウム水溶液 100 cm<sup>3</sup>加え、1 時間撹拌を行うことによってアミノ基に未 反応のエポキシ環を反応させる。反応後、ろ過を行い、エタノールと蒸留水を用いて 洗浄を行った。得られた微粒子を三ロフラスコ内で DMF 50 cm<sup>3</sup>に分散させ、150 rpm 、 60℃で 10 分間撹拌し、ジエチレントリアミンを 25.6 g(248 mmol)を加え、さらに 24 時 間撹拌を行った。その後、ろ過を行い、エタノール、蒸留水を用いて洗浄後、50℃乾 燥機で一晩乾燥させた。ジエチレントリアミンとの反応は 60℃、24 時間で行った。0.5 mol dm<sup>-3</sup>の水酸化ナトリウム水溶液を用いて 1 時間反応させたものである。

ジェチレントリアミンを導入したキトサン微粒子を三口フラスコ内で 1mol dm<sup>3</sup>の 塩酸 100 cm<sup>3</sup>に分散させ、撹拌翼を用いて 150 rpm、90℃で1時間撹拌を行った。その 後、フェニルホスフィン酸 70.6 g(496 mmol)を加え6 時間撹拌を行った後、さらにパ ラホルムアルデヒド 3.7 g(496 mmol)を加え24 時間撹拌を行った。反応後、ろ過を行 い、蒸留水、0.1 mol dm<sup>-3</sup> 水酸化ナトリウム水溶液、0.1 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸、蒸留水、エタ ノールの順で洗浄を行った。乾燥機で乾燥させ、DPAC(Diethylen triamine Phenylphosphinic acid chitosan)を得た。合成スキームを Scheme3-15 に示す。生成物の同 定は FT-IR にて行った。700 cm<sup>-1</sup>、754 cm<sup>-1</sup>にモノ置換ベンゼン由来のピークが確認 された。また、リンとメチレン基の結合を示すピークが 828 cm<sup>-1</sup>に、1200cm<sup>-1</sup> 付近に リンと酸素の結合を示すピークが確認できた。よってこれらの結果からキトサン微粒 子へのフェニルホスフィン酸の導入はされていると考えられる。官能基の導入量は、 水酸化ナトリウムを吸着させることで行った。DPAC の水酸化ナトリウムの飽和吸着 量は 5.92 [mmol g<sup>-1</sup>]、吸着平衡定数は 0.087 [dm<sup>3</sup> mmol<sup>-1</sup>]であった。PPAC と比較して、 フェニルホスフィン酸の導入量が高くなっていることが明らかとなった。



Scheme 3-15 Synthesis of diethylen triamine phenylphosphinic acid chitosan (DPAC).

## <u>3.3.8</u> グリシジルメタクリレート (GMA) をグラフト重合した OWOC に 2-

アミノメチルピリジンを固定化した架橋キトサン誘導体(GAMPC)の合成

GMA グラフト重合した OWOC にアミノメチルピリジンを固定化したキトサン (GAMPC) の合成スキームを Scheme 3-16 に示す。OWOC 2 gを 100 cm<sup>3</sup>の三ロフラ スコに入れ、これに蒸留水 50 cm<sup>3</sup>を加え、窒素雰囲気下で 60℃のオイルバスを用いて 30 分間加熱撹拌を行った。レドックス開始剤である 0.5%二酸化チオ尿素水 5 cm<sup>3</sup> と 30%過酸化水素水 0.1 cm<sup>3</sup>を加え、60℃のオイルバスで 30 分間加熱撹拌し、ラジカル 状態にした。これに GMA をキトサンの 20 倍モルである 32.26 g 加えて、70℃で4 時 間加熱撹拌を行った。アセトンを用いてグラフト化誘導体(GMAGC)をろ過し、ソック スレー抽出器を用いてアセトンでホモポリマーの除去を行った。その後、50℃の乾燥 機を用いて乾燥させた。

GMAGC に配位子として安定な 5 員環キレートを金属イオンと形成することが期待 される 2-アミノメチルピリジンの導入を行った。50 cm<sup>3</sup>の DMF に 2 g の GMAGC を加 え、窒素雰囲気下で 60℃、30 分間加熱撹拌することで、樹脂の膨潤と系内の窒素置換 を同時に行った。これに 2-アミノメチルピリジンを 56 g 加え、触媒としてトリエチル アミンを 7.5 cm<sup>3</sup>加え、70℃で 24 時間加熱撹拌を行い、吸引ろ過により生成物を取り 出しエタノール、蒸留水で洗浄を行い、乾燥機を用いて乾燥させた。GMAGC の IR ス ペクトルには観測されなかったピリジン環由来の C=N のピークが 1600 cm<sup>-1</sup>付近に見 られ、900-800 cm<sup>-1</sup>付近のエポキシ由来のピークがなくなっているので、導入が行われ ていることが確認された。重量によるグラフト率は 175%であった。



**GMAGC** 

GAMPC

Scheme 3-16 Synthesis of 2-aminomethylpyrdine chitosan (GAMPC).

#### <u>3.3.9</u> OWOC にホスフィン酸を固定化した架橋キトサン誘導体(PHAC)の合成

ホスフィン酸キトサン誘導体(PHAC)の合成スキームを Scheme 3-17 に示す。OWOC 10.0 g(124mmol)を三ロフラスコ内で DMSO 100 cm<sup>3</sup> に分散させ、撹拌翼を用いて 120 rpm、60 ℃で1時間加熱撹拌を行った。その後、架橋剤として 25% グルタルアルデヒ ド溶液 250 cm<sup>3</sup>を少量ずつ滴下し、さらに 24 時間撹拌を行った。反応後、ろ過を行 い、エタノールと蒸留水を用いて洗浄し、乾燥させた。その後、還元剤として水素化 ホウ素ナトリウム 23.5 g(1.24 mol)を粉末のまま約1時間かけて加え、24 時間撹拌を行 った。反応後、ろ過を行い、蒸留水、エタノールで洗浄し、乾燥させ 2 級アミンを有 する架橋キトサンを得た。得られた架橋キトサン微粒子を三ロフラスコ内で 1.00 mol dm<sup>-3</sup>の塩酸 250 cm<sup>3</sup> に分散させ、120 rpm、90℃で1時間加熱撹拌を行った。その後、 ホスフィン酸 40.9 g(1.24 mol)を加え 6 時間撹拌を行った後、さらにパラホルムアルデ ヒド 18.5 g(1.24 mol)を加え 24 時間撹拌を行った。反応後、ろ過を行い、蒸留水、0.100 mol dm<sup>-3</sup> 水酸化ナトリウム水溶液、0.100 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸、蒸留水、エタノールの順で 洗浄を行った。乾燥機で乾燥させ、PHAC(Phosphinic acid chitosan)を得た。水酸化ナト リウムの吸着量から、その導入率は 95.9%であった。



Scheme 3-17 Synthesis of phosphinic acid chitosan (PHAC).

<u>3.3.10</u> OWOC にイソチオウレアを固定化した架橋キトサン誘導体 (POTUC) の合成

OWOC を基体としてイソチオウレア型キトサン (POTUC) の調製を行った。合成 スキームを Scheme3-18 に示す。OWOC 3 g(18.61 mmol)を三ロフラスコ中で、*N,N*-ジメチルホルムアミド 60 cm<sup>3</sup>に分散させ、撹拌翼を用いて 120 rpm で 1 時間程度撹拌 を行った。そこへエピクロロヒドリン 17.21 g(186 mmol)を滴下し 30 分撹拌反応を 行い、3 mol dm<sup>-3</sup> 水酸化ナトリウム水溶液を滴下し 30 分間撹拌反応を行った。その 後、*N,N*-ジメチルスルホキシド 40 cm<sup>3</sup> にチオ尿素 14.15 g(186 mmol)を滴下し、60℃ で 24 時間撹拌反応を行った。反応後、ろ過を行い、N,N-ジメチルスルホキシド、蒸留 水、エタノール、塩酸および水酸化ナトリウムを用いて洗浄を行い、最後に中性にな るまで蒸留水で洗い、エタノールに置換して乾燥機で乾燥させ、生成物である POTUC を得た。生成物の同定には、FT-IR(SIMADZU FT-IR-8200)および元素分析を用いた。



Scheme 3-18 Synthesis of isothiourea chitosan (POTUC).

<u>3.3.11</u> OWOC に 8-キノリノールを固定化した架橋キトサン誘導体 (QNOC) の合成

OWOC 10 g(62.11 mmol)と DMF100 cm<sup>3</sup> 三口フラスコに入れ、1 時間膨潤させ 120 rpm で撹拌を行った。37 %ホルムアルデヒド 50 g(616 mmol)、8-キノリノール 13.05 g(150 mmol)をエタノールに溶解させ滴下した。その後、塩酸(1 M)を 100 cm<sup>3</sup>加え 24h、120 rpm で撹拌した。その後ろ過し、NaOH (1 M)で洗浄後、塩酸(5 M)、水酸化ナトリウム(1 M)、 蒸留水でよく洗浄後、乾燥機で乾燥させた。合成スキームを Scheme3-19 に示す。元素 分析および pH 滴定曲線により、その導入率は 85%であった。





**QNOC** 

Scheme 3-19 Synthesis of 8-quinolynol chitosan (QNOC)

30 mim, 30 min

## 第4章 <u>キチンを出発原料とした</u>架橋キトサンおよび架橋キトサン誘導体による金属 イオンの吸着特性

#### 4.1 キチンを出発原料とした架橋キトサン(CLAC)によるレアメタルの吸着特性

#### 4.2 緒言

小型電子機器や触媒等に含まれる国家備蓄対象レアメタルの回収を目指して、<u>キチン</u> <u>を出発原料</u>とし、架橋剤を用いて架橋した後、脱アセチル化をした架橋キトサン (CLAC) を調製し、金属イオンの吸着特性(吸着選択性、吸着容量)を検討した。吸着選択性に ついては塩酸溶液および 1M の硝酸アンモニウム溶液から行い、さらにタングステン W(VI)、モリブデン Mo(VI)およびバナジウム V(V)の吸着容量について検討した。

#### 4.3 実験操作

吸着実験はすべてバッチ法で行った。水相は各種金属イオンの塩酸塩あるいは硝酸塩 を、所定濃度の塩酸溶液あるいは1M硝酸アンモニウム溶液に溶解した。金属の初濃度 を1mMに調製した。pH調製には5M硝酸と25%アンモニア水を用いた。水相を15ml ずつサンプル管に採り、吸着材0.01gを加え30℃恒温槽で24時間振とうした。吸着材に は各種キトサン吸着材を使用した。平衡後の金属濃度は原子吸光光度計(PERKIN ELMER AAnalyst 100)を用いて測定し、平衡塩酸濃度は中和滴定により求め、平衡後の pHをpHメーターにより測定した。なお、吸着特性の評価に吸着率(%)と吸着量 q、 そして分配比Dを用いた。吸着量 q は金属イオンの初濃度と平衡後濃度の差を吸着材量 で割ったものを、分配比Dは吸着量と平衡後の水相中の金属イオン濃度の比と定義した。

$$q = (C_o - C_e) \times 15/w$$
 $q : 吸着量 [mmol g^{-1}], Co: 金属初濃度 [mmol dm^{-3}]$ 

 % = ((C\_o - C\_e)/C\_o) \times 100
 %: 吸着率, Ce:金属平衡濃度 [mmol dm^{-3}]

  $D = (q/C_e) \times 1000$ 
 D: 分配比 [cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>], w: 樹脂量 [g]

#### 4.4 結果と考察

4. 4. 1 CLAC による Mo(VI)、W(VI)、および Pd(II)の吸着平衡到達時間

**Fig.4-1**より、CLACによる各金属吸着はすべて4時間後にはほぼ100%吸着されており、24時間では完全に平衡に達していることが分かった。



Fig.4-1 Effect of contact time on adsorption percentage

of metal ions on CLAC from 1 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

4.4.2 CLACによる塩酸溶液からの金属の吸着選択性

**Fig.4-2** に CLAC による各金属イオンの吸着率に及ぼす塩酸濃度の影響を示す。この結果より、V(V)、In(III)、Ga(III)および Fe(III)はほとんど吸着されなかったのに対し、W(VI)、 Mo(VI)および貴金属である Pd(II)、Au(III)、Pt(IV)、Rh(III)は低塩酸領域で高い吸着率を 示した。 Ga(III)、In(III)および Fe(III)が吸着されなかったのは、塩化物イオン存在下で それぞれの化学種のほとんどがアニオンとして存在していないこと、また CLAC のアミ ノ基に塩酸が吸着して金属イオンの吸着を阻害していることが考えられる。なお、V(V) に関しては多価イオンであるため、様々な化学種が存在するが、低塩酸濃度領域ではバ ナジウムは主に VO<sup>+</sup>として溶液中に存在しているために静電的な相互作用による吸着が ほとんどないことが予想される。一方、貴金属類は塩化物イオンと結合し、ほとんどが アニオンとなっているため、プロトネーションした窒素原子と静電的相互作用により吸 着していると考えられる。 Mo(VI)も多価イオンであり化学種が多く存在するため、低 塩酸濃度ではアニオンとして存在しやすく窒素原子と静電的に吸着されたと考えられる。 また、W(VI)は高い吸着率を示したが、塩酸濃度が 0.1 mol dm<sup>3</sup>以上になると酸化物とし て沈殿した。



Fig.4-2 Effect of the hydrochloric acid concentration on the adsorption percentage of various metal ions on CLAC.

<u>4.4.3</u> CLAC による塩酸溶液からの Mo(VI)、W (VI)および Pd(II)の吸着等温線

CLAC による各金属イオンの吸着等温線を Fig.4-3 に示す。吸着等温線はそれぞれ Langmuir 式に基づいて、飽和吸着量  $q_s$ および吸着平衡定数  $K_{ad}$  をそれぞれ導出した。お よび  $q_s$ および  $K_{ad}$  を求めるために(2)式に基づいて Langmuir プロットを行い、Fig.4-4 に それぞれの結果を示す。直線の傾きから  $q_s$ を、切片から  $K_{ad}$  をそれぞれ求めた。その結 果を Table 4-1 に示す。

Langmuir の吸着式を以下に示す。

$$q = \frac{q_s K_{ad} C_e}{1 + K_{ad} C_e} \qquad \cdots \qquad (1)$$

この Langmuir の吸着式を以下のように変形する。

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_s}C_e + \frac{1}{K_{ad}q_s} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (2)$$



Fig.4-3 Adsorption isotherms of W(VI), Mo(VI) and Pd(II) from 0.1 M HCl at 303K on CLAC.



Fig.4-4 Langmuir plots for adsorption isotherms of W(VI), Mo(VI) and Pd( $\Pi$ ) from 0.1 M HCl.

 Table 4-1 Adsorption capacities and adsorption equilibrium constants of W(VI), Mo(VI)

 and Pd(II) from HCl solution.

Metal	W(VI)	Mo(VI)	Pd(II)
HCl <sub>eq</sub> concentration	0.01	0.01	0.1
$q_{\max}$ [mmol g <sup>-1</sup> ]	8.31	9.64	2.51
K <sub>L</sub> [dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ]	150.5	51.85	2.81

W (VI)および Mo(VI)は高い飽和吸着量を示した。これらの金属は価数が高く、多くの 化学種が存在し、それらのほとんどがポリアニオンを形成しており、そのポリアニオン が CLAC に吸着されたためであると考えられる。また、これらの金属はアルコール性水 酸基との親和性が高いため、CLAC が多く持つ、豊富な水酸基により吸着量が高くなっ たと考えられる。

#### 4. 4. 4 CLAC による硝酸アンモニウム溶液からの金属の吸着選択性

CLAC による 1mol dm<sup>-3</sup>の硝酸アンモニウム溶液からの各金属イオンの吸着結果を Fig. 4-5 に示す。この図より、W(VI)は低 pH 領域、Mo(VI)は pH3 付近、V(V)は高 pH 領域で それぞれ 100%近い吸着率を示した。pH の変化による吸着率の違いは、これらの金属は すべて多価イオンであり、オキソポリアニオンとして多くの化学種が存在し、それぞれ の金属イオンで吸着化学種が異なることが推察される。また、超硬工具は W(VI)と Co(II) の合金で造られており、これらの金属の分離技術が求められている。低 pH 領域では W(VI)、一方、高 pH 領域で Co(II)がそれぞれ高い吸着率を示しているため、CLAC はこ れらの金属に対して高い吸着選択性を有すると考えられる。



Fig.4-5 Effect of pH on the adsorption percentage of various metal ions on CLAC.

<u>4.4.5</u> CLACによる硝酸アンモニウム溶液からの Mo(VI)、W(VI)および V(V) の吸着等温線

CLAC による各金属の吸着等温線、および Langmuir プロットをそれぞれ Fig.4-6 およ び Fig.4-7 に示す。吸着等温線は Langmuir の式に基づいて、飽和吸着量および吸着平衡 定数をそれぞれ導出した。その結果を Table 4-2 に示す。W(VI)、Mo(VI)および V(V)が ともに非常に高い飽和吸着量を示したのは、これらの金属が水相中で金属同士が重合し てポリ酸を形成しているためと考えられる。工業的に考えても高い飽和吸着量は重要で あり、CLAC はこれらの金属イオンの有効な吸着材であると考えられる。



Fig.4-6 Adsorption isotherms of W(VI) and Mo(VI) from 0.1M HCl, and V(V) from 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution at 303K on CLAC.



Fig.4-7 Langmuir plots for adsorption isothems of W(VI) and Mo(VI) from 0.1M HCl, and V(V) from 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution at 303K on CLAC.

Table 4-2 Adsorption capacities and adsorption equilibrium constants of W(VI) and Mo(VI) from 0.1M HCl, and V(V) from 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution on CLAC.

Metal	W(VI)	Mo(VI)	V(V)
рН <sub>еq</sub>	pH=2	рН=3	рН=6
$q_{\max}[\text{mmol g}^{-1}]$	10.21	8.98	12.08
K <sub>L</sub> [dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ]	9.60	2.32	0.815

#### <u>4.4.6</u> CLAC からの Mo(VI)、W(VI)および V(V)の脱離

工業用吸着材として用いる場合、繰り返し使用できることは経済的にも極めて重要な ことである。そのためには吸着 - 脱離がスムーズに行われることが必要であり、脱離が 不十分な場合は吸着効率が低下してしまい、効果的な吸着材とは言えない。本吸着材を 工業的に用いるための基礎データを得るために脱離実験を行った。Table 4-3 に各金属イ オンの脱離率を示す。各金属イオンの全てが 0.1M の水酸化ナトリウム水溶液により容 易に脱離できることがわかる。これは pH が高くなることによって、ポリアニオンとし て吸着されていた各金属イオンがポリアニオンを形成できなくなったためであると考え られる。また、V(V)は塩酸においてもほぼ完全に脱離されているが、W(VI)は塩酸溶液 中に溶解されないため CLAC 上に沈殿したと考えられる。 Mo(VI)が低塩酸濃度領域で 50%程度しか脱離できない理由として、pH1 程度では Mo(VI)がポリ酸として存在してい るためだと考えられる。 水酸化ナトリウム水溶液によって完全に脱離できることが示 されたことから、CLAC による各金属イオンの高効率的な濃縮・回収、および CLAC の 再生が可能であることが明らかとなった。

# Table 4-3 Desorption percentage of W(VI), Mo(VI) and V(V) with HCl or NaOH solutions.

W(VI)	Desorption Chemicals	Desorption %	
	0.1 mol dm-3 HCl	4.39	
	1.0 mol dm-3 HCl	4.14	
	0.1 mol dm-3 NaOH	100	
	1.0 mol dm-3 NaOH	100	
Mo(VI)	Desorption Chemicals	Desorption %	
	0.1 mol dm-3 HCl	55.2	
	1.0 mol dm-3 HCl	88.9	
	0.1 mol dm-3 NaOH	100	
	1.0 mol dm-3 NaOH	100	
V(V)	Desorption Chemicals	Desorption %	
	0.1 mol dm-3 HCl	100	
	1.0 mol dm-3 HCl	90.4	
	0.1 mol dm-3 NaOH	100	
	1.0 mol dm-3 NaOH	100	

#### <u>4.4.7</u> CLAC による W(VI)-Mo(VI)混合溶液からの W(VI)の選択的吸着分離

CLACはW(VI)を選択的に吸着したことから、実際にW(VI)とMo(VI)を混合溶液からのW(VI)の選択的吸着を行った。その結果をFig.4-8に示す。CLACは選択的にW(VI)を吸着していることが分かった。しかしながら、Mo(VI)の存在比が高くなるにつれてW(VI)の吸着率が低下しており、このことから、CLACのW(VI)の分離においてMo(VI)が阻害物質になるということが示唆される。また、Mo(VI)濃度が低い領域でW(VI)は100%吸着されているが、同時にMo(VI)も吸着しているため、一回の分離操作では分離が困難であることが分かった。



Fig.4-8 Selective adsorption of W(VI) over Mo(VI) from their mixture solution in 0.1 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> aqueous solution on CLAC.

<u>4.4.8</u> CLAC による Mo(VI)-Cu(II)混合溶液からの Mo(VI)の選択的吸着分離

CLAC は Mo(VI)を選択的に吸着したことから、実際に Cu(II)と Mo(VI)を混合溶液から の Mo(VI)の選択的吸着を行った。結果を Fig.4-9 に示す。これよりすべての実験結果に おいて選択的に Mo(VI)を吸着していることが確認された。特に Mo(VI)の約 350 倍以上 の濃度の Cu(II)が存在する混合溶液からも選択的に Mo(VI)を吸着していることは、 CLAC が Mo(VI)と Cu(II)の分離が可能であることを示している。また Mo(VI)は 100 % 近く吸着しているのに対し、Cu(II)は全く吸着されていないことから、CLAC は Mo(VI) 分離のための吸着材として利用可能であると考えられる。



Fig.4-9 Selective adsorption of Mo(VI) over Cu(II) from their mixture solution on pH=3 in 1 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> aqueous solution on CLAC.

#### 4.5 CLAC を基体としたジメチル化キトサン誘導体(DMC)による金属の吸着

4.5.1 DMCによる塩酸溶液からの金属イオンの吸着特性

Fig.4-10にCLACのアミノ基に官能基としてジメチルを導入したキトサン誘導体DMC による塩酸溶液からの各種金属吸着選択性の結果を示す。Mo(VI)はCLACと比較して吸 着率が10%程度から40%程度に増加していた。これは、DMCはCLACよりも末端の三 級アミノ基の塩基性が大きくなったため、吸着率が増加したと考えられる。また、その 他の金属の吸着選択性はCLACと比較して大きな差が確認されなかった。



Fig.4-10 Effect of hydrochloric acid concentration on the adsorption percentage of various metal ions on DMC.

#### 4.5.2 DMCによる硝酸アンモニウム溶液からの金属イオンの吸着特性

Fig.4-11 に DMC による 1M 硝酸アンモニウム溶液からの各種金属の吸着選択性を示す。 V(V)と Pd(II)は、CLAC よりも吸着率が低くなった。その他の金属は CLAC とあまり差 がみられなかった。DMC はメチル基の導入により、アミノ基の塩基性の増加が期待され るが、その吸着選択性は CLAC と大きな差はなく、金属の吸着には吸着座の立体障害な どの要因も大きく関わっていると考えられる。



Fig.4-11 Adsorption percentage of various metal ions on DMC from 1 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution
4. 6 架橋キトサン(CLAC)を基体とするチオ尿素型キトサン誘導体(MTUC)に よる貴金属およびレアメタルの吸着特性

#### 4.6.1 MTUCによる貴金属の吸着平衡到達時間

MTUCの結果を Fig4-12 にそれぞれ示す。Pt(IV)と Pd(II)は約1時間で平衡に達することがわかった。Rh(III)に関しては、72時間以上を要することがわかった。



Fig.4-12 Effect of contact time on the adsorption percentage of Pt(IV), Pd(II) and Rh(III) on MTUC.

<u>4.6.2</u> MTUC による硝酸アンモニウム溶液からの貴金属およびレアメタルの吸着 選択性

チオ尿素を導入したキトサン誘導体である MTUC の実験結果を Fig.4-13 に示す。 MTUC は Cu(III)が CLAC と比較して低 pH から吸着し始め、pH2 で吸着量が 100%に達 することが分かった。MTUC は、CLAC では pH 4 から吸着し始める Zn(II)、Ni(II)は全く 吸着しないことがわかった。この結果より、チオ尿素を導入することにより、Cu(II)に対 し高い選択性を有することがわかり、Ni(II)や Zn(II)などを含む溶液から Cu(II)を選択的 に吸着できることが分かった。



Fig.4-13 Effect of the equilibrium pH on the adsorption percentage of metal ions on MTUC.

#### 4.6.3 MTUCによる塩酸溶液からの貴金属の吸着選択性

MTUCの実験結果を Fig.4-14 に示す。Au(III)、Pt(IV)および Pd(II)はほぼ同じ挙動を示し、低塩酸濃度領域で 100%の吸着率を示した。塩酸濃度 0.5N 以上では、若干の吸着率の減少が見られた。Rh(III)の吸着挙動に関しては、低塩酸濃度領域に関しては CLAC と同じであるが、高塩酸濃度領域に関しては CLAC よりも吸着率が増加していることがわかった。これはチオ尿素が吸着反応に関与していることを示している。



Fig.4-14 Effect of contact time on the adsorption percentage of Rh(III) and Pt(IV), Pd(II) on MTUC from 1 mol dm<sup>-3</sup> HCl solution.

30℃における 0.1 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸溶液からの Pt(IV)および Pd(II)の吸着等温線について検討した。30℃における MTUC による吸着等温線の結果を Fig. 4-15 に示す。また、Langmuir plot を Fig. 4-16 に示す。吸着等温線を Langmuir の式基づいて解析した。

Langmuir の吸着式を以下に示す。

$$q = \frac{q_s K_{ad} C_e}{1 + K_{ad} C_e}$$

この Langmuir の吸着式を以下のように変形する。

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_s}C_e + \frac{1}{K_{ad}q_s}$$

この式の直線の傾きから飽和吸着量 $q_s$ および切片の逆数から吸着平衡定数 $K_{ad}$ を求めた。 Pt(IV)は $q_s$ =2.0mmol g<sup>-1</sup>および $K_{ad}$ =64.0 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> で得られた。また、Pd(II)は $q_s$ =3.5mmol g<sup>-1</sup>および $K_{ad}$ =63.5 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> が得られた。





Fig.4-16 Langmuir plot.

# 4. 7 架橋キトサン(CLAC)を基体とするグルコース型キトサン誘導体(GLC)によるレアメタルの吸着

#### 4. 7. 1 GLC によるレアメタルの吸着平衡到達時間

GLC による Mo(VI), W(VI) および V(V)の結果を Fig.4-17 に、B(III)および Ge(IV)の結 果を Fig.4-18 に示す。Fig.4-17 より W(VI) および Mo(VI)に関しては約 4 時間後、V(V) は約 12 時間後に平衡に達していると考えられる。Fig4-18 より Ge(IV)に関しては約 7 時 間後、B(III)に関しては約 3 時間で平衡に達していた。GLC は官能基が親水性であるため に平衡速度が速くなったと考えられる。



Fig.4-17 Effect of contact time on the adsorption percentage of W(VI) and Mo(VI), V(V) on GLC from 1 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution.

Fig.4-18 Effect of contact time on the adsorption percentage of B(III) and Ge(IV) on GLC from 1 mol dm<sup>-3</sup>  $NH_4NO_3$  solution.

GLC による硝酸アンモニウム溶液からの各半金属イオンの吸着実験の結果を **Fig.4-19** に示す。GLC は Se(VI), As(V), Se(IV)を吸着することがわかった。低 pH 領域で吸着され た Se(VI), As(V), Se(IV)についてはそれぞれ SeO<sub>3</sub>(OH)<sup>-</sup>, AsO<sub>2</sub>(OH)<sup>-</sup><sub>2</sub>, SeO(OH)<sup>-</sup><sub>2</sub>で存在し、 キトサン由来のアミノ基のプロトネーションによる静電的吸着であると考えられる。





Fig.4-19 Adsorption percentage of various ions on GLC from 0.1 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution.

Fig.4-19 について考察するとまず B(III)について、吸着している領域では B(III)は全てア ニオンとなっており基本的に B(OH)4<sup>-</sup>で存在しているため、GLC のアルコール性水酸基 と B の水酸基との脱水縮合によりキレートを形成し吸着していると考えられる。Ge(IV) について、吸着している領域では GeO(OH)3<sup>-</sup>で存在しており、B(III)と同じく脱水縮合し て吸着していると考えられる。As(V)については低 pH 領域において CLAC と同じく静電 的吸着であると考えられるが、一方 As(III)については、どちらの樹脂でも吸着していな い。このことには、さらなる検討が必要である。

Se(VI)については低 pH 領域においては CLAC と同じく静電的な吸着であり、高 pH 領 域においてはアニオン種で存在しているものの水酸基を持っていないために脱水縮合に よる吸着は起こらなかったと考えられる。Se(IV)についても、pH2 から pH8 の領域で SeO<sub>2</sub>(OH)<sup>-</sup>で存在し、低 pH 領域においては静電的吸着、中 pH 領域では水酸基を1つし かもっていいないために安定なキレートを作ることができずに吸着していなかったと考 えられる。 <u>4.7.3 GLC による硝酸アンモニウム溶液からの Cu(II)、Mo(II)、W(VI)および V(V)</u> の吸着特性

GLCによる硝酸アンモニウム溶液からの、Cu(II)、Mo(II)、W(VI)および V(V)の吸着実 験の結果を Fig.4-20 に示す。まず、Cu(II)の吸着について、Cu(II)は一級アミンによって 吸着されることはよく知られている。したがって、Fig.4-20 より、CLACの一級アミンが 残存している可能性を考え、アセチル化を行ったが、結果として Cu(II)の挙動に変化は なかった。このことからこの Cu(II)の吸着は二級アミンによる吸着であると考えられる。 W(VI), Mo(VI), V(V)については基体である CLAC の吸着挙動と比べて、吸着した pH 領 域が広がっていることが分かった。これはキトサン由来の窒素との静電的吸着であると 考えられる。CLAC よりも吸着範囲が広いのは配位子が導入されることによって二級化 した窒素原子のほうがプロトネーションしやすくなっているからだと思われる。



Fig.4-20 Adsorption percentage of various ions on GLC from 1 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution

#### <u>4.7.4</u> GLC による Mo(VI), W(VI)および Ge(IV)の吸着等温線

GLC による 303 K、pH2.1 における Mo(VI)、W(VI)および Ge(IV)の吸着等温線につい て検討した。W(VI) および Mo(VI)の結果を Fig.4-21 に示す。また、その Langmuir plot を Fig.4-22 に示す。吸着等温線が Langmuir 型を示したため、Langmuir の式に吸着量、平 衡濃度を代入して吸着平衡定数と飽和吸着量を求めた。GLC による W(VI)および Mo(VI) の吸着反応は単分子層吸着であることが分かった。



Fig.4-21 Adsorption isotherm of Mo(VI) on GLC.



Fig.4-22 Langmuir plot.

Langmuir の式を以下に示す。

$$q = \frac{q_s K_{ad} C_e}{1 + K_{ad} C_e}$$

この Langmuir の吸着式を以下のように変形する。

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_s}C_e + \frac{1}{K_{ad}q_s}$$

この式の直線の傾きから飽和吸着量*q*<sub>s</sub>、切片の逆数から吸着平衡定数*K*<sub>ad</sub>を求めた。W(VI) および Mo(VI)の飽和吸着量および吸着平衡定数を Table 4-4 にそれぞれ示す。GLC にお いての W(VI)および Mo(VI)の飽和吸着量は、ほぼ同等の値を示した。これは、二つの金 属が同じ吸着サイトにより吸着されているためであると考えられる。

Table 4-4 Equilibrium adsorption capacities and equilibrium constants of W(VI),Mo(VI) and Ge(IV) on GLC from pH=2.05-2.10 at 303 K.

Metal	q <sub>s</sub> [mmol g <sup>-1</sup> ]	$K_{ad}$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
W(VI)	4.05	2.88
Mo(VI)	3.91	3.86
Ge(IV)	0.858	9.53

## <u>4.7.5</u> GLC による Mo(VI), W(VI), V(V), B(III)および Ge(IV)を吸着した GLC から の各金属の脱着による再資源化

金属イオンの吸着は工業的には固定相吸着(カラム吸着)が用いられており、その利 点として充填した吸着材の吸着材の脱離およびその再利用の容易さがあげられる。吸着、 脱離、吸着のサイクルで同じカラムで繰り返し行うことが可能となるからである。した がって、吸着材からの脱離について検討する必要がある。そこで本実験では pH 操作に よる脱離について検討した。 Table 4-5, Table 4-6, Table 4-7 に GLC における W(VI), Mo(VI), V(V)の脱離率を示す。 この結果より W(VI), Mo(VI), V(V)については水酸化ナトリウム溶液で容易に脱離でき、 pH 操作のみで脱離が可能であると分かった。また Ge(IV), B(III)についても 0.1 mol dm<sup>-3</sup> の塩酸でも高い脱離率を達成できることがわかり、カラム吸着に適しているといえ、実 用的であると考えられる。

 Desorption reagents
 Desorption percentage [%]

 1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH
 100

 W(VI)
 0.1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH
 99

 1 mol dm<sup>-3</sup> ammonia
 96

Table 4-5 Chemicals for desorption and desorption percentage of Tungsten(VI) with GLC.

Table4-6 Chemicals for desorption and desorption percentage of Molybdenum(VI) with GLC.

<b>Desorption reagents</b>	Desorption percentage [%]
1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	100
0.1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	100
1 mol dm <sup>-3</sup> ammonia	100
	Desorption reagents 1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH 0.1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH 1 mol dm <sup>-3</sup> ammonia

Table 4-7 Chemicals for desorption and desorption percentage of Vanadium(VI) with GLC

	<b>Desorption reagents</b>	Desorption percentage [%]
	1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	100
V(VI)	0.1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	100
	1 mol dm <sup>-3</sup> ammonia	75

# 4. 8 架橋キトサン(CLAC)を基体とする4級化ピリジニウムキトサン誘導体 ([QPBC][CI]および[QPMC][CI])によるレアメタルの吸着特性

[QPBC][Cl]および[QPMC][Cl]によるレアメタルの吸着の実験結果を、Fig.4-23 および Fig.4-24 にそれぞれ示す。比較のため、CLAC の結果を Fig.4-25 に示し、三級アミンのピ リジン環を有する PMC の実験結果を Fig.4-26 に示す。



Fig.4-23 Effect of concentration of hydrochloric acid on the adsorption percentage of metal ions on [QPBC][CI].



Fig.4-24 Effect of concentration of hydrochloric acid on the adsorption percentage of metal ions on [QPMC][Cl].

1級アミンをもつ CLAC(Fig.4-25)と、4級化ピリジニウム環をもつ[QPBC][Cl]および [QPMC][Cl]の吸着挙動を比較すると、CLACよりも[QPBC][Cl]の方が Pt(IV)および Pd(II) に対して高塩酸濃度領域でも吸着することがわかった。一方、[QPMC][Cl]は CLACより も Au(III)の吸着率が高くなることがわかった。しかしながら、Pd(II)および Pt(IV)は吸着 しないことがわかった。この理由として、 [QPBC][Cl]がキトサン由来のアミノ基とピリ ジル基由来の N 原子で安定な 5 員環キレートを形成しやすい構造であるため、吸着率の 向上が見られたのではないかと考えられる。そのため、5 員環キレートを作れない [QPMC][Cl]は同じ四級アミンを有しているにも関わらず[QPBC][Cl]よりも Pt(IV)および Pd(II)の吸着率が向上しなかったと考えられる。

次に、3級アミンである PMC(Fig.4-26)と四級アンモニウムを有する[QPBC][CI]および [QPMC][CI]とを比較して考察した。貴金属の吸着率にほとんど違いはないが、[QPBC][CI] の方が PMC よりもベースメタルの吸着率が高いため、貴金属とベースメタルの分離には、 三級アミンを有する PMC の方が Cu(II)以外のベースメタルをほとんど吸着しないことか らも有用であることが分かった。







Fig.4-26 Effect of concentration of hydrochloric acid on the adsorption percentage of metal ions on PMC

### 9 架橋キトサン(CLAC)を基体とする3-(メチルチオ)プロピルキトサン誘導体 (MTPC)による貴金属の吸着特性

#### 4.9.1 MTPCによる塩酸溶液からの金属の吸着選択性

キトサンのアミノ基をシッフ塩基で保護し、架橋後3-(メチルチオ)プロピル基を導入 した保護する合成方法で合成した MTPC の結果を Fig.4-27 に示す。貴金属である Au(III)、 Pt(IV)および Pd(II)の吸着率は、低塩酸濃度領域だけでなく高塩酸濃度領域でもほぼ 100% を示し、ベースメタルはほとんど吸着しなかった。この貴金属に対する吸着率の上昇は HSAB 則より、柔らかい酸である Au(III)、Pt(IV)、Pd(II)と相性の良い S 原子が関与して いると考えられる。よって、貴金属とベースメタルを分離することができる選択性吸着 材と考えられる。



Fig.4-27 Effect of the equilibrium HCl on the adsorption percentage of metal ions on MTPC.

#### 4.9.2 MTPC による Pd(II)の吸着等温線

30℃における 0.1 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸溶液からの Pd(II)の吸着等温線について検討した。30℃ における MTPC による吸着等温線の結果を Fig. 4-28 に示す。また、Langmuir plot を Fig. 4-29 に示す。吸着等温線を Langmuir の式に基づいて解析した。

Langmuir の吸着式を以下に示す。

$$q = \frac{q_s K_{ad} C_e}{1 + K_{ad} C_e}$$

この Langmuir の吸着式を以下のように変形する。

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_s}C_e + \frac{1}{K_{ad}q_s}$$

この式の直線の傾きから飽和吸着量 $q_s$ および切片の逆数から吸着平衡定数 $K_{ad}$ を求めた。 Pd(II)は $q_s$ =2.69 mmol g<sup>-1</sup>および $K_{ad}$ =1.36×10<sup>3</sup>dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> が得られた。



Fig.4-28 Adsorption isotherm of Pd(II) on MTPC.

Fig.4-29 Langmuir plot.

#### <u>4.9.3 Pd(II)を吸着した MTPC からの脱離</u>

貴金属の分離回収システムを構築する際、貴金属を吸着した樹脂から、貴金属を脱離 することで、その吸着サイクルを繰り返すことができる。そのため、塩酸溶液から Pd(II) を吸着した MTPC から脱離液を用いその脱離特性を評価した。脱離液 0.5M のチオ尿素 +0.1N の塩酸による Pd(II)の脱離率を示す。その結果、MTPC は 80.2%脱離することがわ かった。これは、チオ尿素の持つ硫黄と窒素原子がそれぞれの貴金属イオンと高い親和 性を持つことによるものと考えられる。MTPC 自体に硫黄原子は導入されているが、脱 離液中に存在するチオ尿素の方が自由度が高く、また濃度も濃いため脱離液側に貴金属 イオンが溶離されたと考えられる。また、塩酸を混合させることによって、プロトネー ションをさせ、貴金属イオンを樹脂から脱離しやすくする効果があると考えられる。こ のことから、MTPC の再生および吸着したパラジウムイオンの回収が可能であることが 示唆される。

#### 4. 10 各種ポリオールキトサンによる Ge(IV) および B(III)の吸着特性

ここで用いた5種類のポリオールキトサンの化学構造を示す。ここでのポイントは-OHの数と-OHの位置が半金属元素の Ge(IV)および B(III)の吸着性能に大きく影響すると考えられる。





#### 4.10.1 各種ポリオールキトサンによる Ge(IV)および B(III)の吸着選択性

B(III)およびGe(IV)の各吸着材での吸着実験の結果をFig.4-30 およびFig.4-31 に示す。 結果より、各樹脂共に高 pH 領域において高い吸着率を示すことが分かった。また、FLC および ALC については GLC などに比べて低い吸着率を示しているが、これはペントー スを導入しているために、ヘキソースを導入している GLC などに比べ、水酸基量が少な いために、低い吸着率を示していると考えられる。



Fig.4-30 Effect of the equilibrium pH on the adsorption percentage of germanium(IV) on polyol chitosans.



Fig.4-31 Effect of the equilibrium pH on the adsorption percentage of boron(III) on polyol chitosans.

30℃における pH=2.5 からの Ge(IV)および B(III)の吸着等温線について検討した。ポリ オールキトサン類による吸着等温線の結果を Fig. 4-32 (Ge(IV)) および Fig. 4-33 (B(III)) に示す。また、それぞれの Langmuir plot を Fig.4-34 (Ge(IV)) および Fig.4-35 (B(III)) に示す。吸着材の中で吸着量、吸着平衡定数が最も高かったのは GLC であり、GLC が この中では最も優れていた。続いてマンノース>ガラクトース>アラビノースの順であ り、B(III)の結果とは異なる序列が得られた。



Fig.4-32 Adsorption isotherm of Ge(IV) on polyol chitosans.



Fig.4-34 Adsorption isotherm of B(III) on polyol chitosans.



Fig.4-33 Langmuir plot.



Fig.4-35 Langmuir plot.

吸着平衡定数および飽和吸着量を、Table 4-8 および Table 4-9 示す。

Table 4-8 Adsorption capacities and adsorption equilibrium constants of Ge(IV) on polyol chitosans.

	qmax (mmol dm <sup>-3</sup> )	$K_L$ ( dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> )
GLC	0.86	9.53
GALC	0.48	2.76
MLC	0.61	5.74
ALC	0.30	2.25

Table 4-9 Adsorption capacities and adsorption equilibrium constants of B(III) on polyol chitosans.

	$q_{max}$ (mmol dm <sup>-3</sup> )	$K_L \left[ dm^3 mmol^1 \right]$
GLC	0.59	2.62
GALC	0.55	0.76
MLC	0.29	4.77

第5章 超多孔性キトサン誘導体を用いた貴金属分離回収技術への応用

5.1 キトサンを出発原料(OWOC)としたキレート配位子導入と架橋反応を同時に達成 する1,2-エタンジチオール架橋キトサン(EDTCC)および1,2-アミノエタンチオ ール架橋キトサン(AETSC)による貴金属イオンの吸着特性

#### 5.2 緒言

3章において、パーフ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)を新規に調製した。本章では OWOCに、貴金属イオンに対する親和性を付与するため、両末端に二官能基を有する試 薬を用いて OWOC にキレート配位子を導入と同時に架橋反応も達成できる新規合成法 の開発を目指した。さらに、その吸着特性を検討するため、二官能基を有する試薬とし て 1,2-エタンジチオールを固定化したキトサン誘導体(EDTCC)、および 1,2-アミノエタン チオール(AETSC)の貴金属の吸着選択性および貴金属の吸着挙動について検討した。

#### 5.3 実験操作

吸着実験はすべてバッチ法により行った。各金属イオンの塩化物塩を各種塩酸溶液に 溶解し、各金属イオンの初濃度を1mMとした。30mlサンプル管に各溶液15mlに対し てキトサン誘導体0.05gを加え、30℃恒温槽中で24時間振とうした。平衡後の塩酸濃度 は中和滴定により求めた。平衡前後の金属イオン濃度は、原子吸光光度計(PERKIN ELMER AAnalyst 100)、または ICP 発光分析装置(SHIMADZU ICPS=7000)を用いて測 定した。なお、吸着特性を評価するにあたり、吸着率%および吸着量 *q*eを次の式により 定義した。

Adsorption % =  $((C_{init} - C_e)/C_{init}) \times 100$  $q_e = (C_{init} - C_e) \times 15/1000/w$   $q_e$ :吸着量 [mol kg<sup>-1</sup>]

  $C_{init}$ :初期金属イオン濃度 [mmol dm<sup>-3</sup>]

  $C_e$ :平衡金属イオン濃度 [mmol dm<sup>-3</sup>]

 w:樹脂量 [g]

吸着等温線の測定は以下のようにして行った。各金属イオンの塩化物塩を 0.1 M 塩酸 溶液に溶解し、各金属イオンの初濃度を 1~16 mM とした。各溶液 10 ml に対してキト サン誘導体 0.02 g を加え、30℃恒温槽中で 24 時間振とうした。

脱離実験は以下のように行った。各金属イオンの塩化物塩を 0.1 M 塩酸溶液に溶解し、 各金属イオンの初濃度を 1 mM とした。溶液 10 ml に対してキトサン誘導体 0.05 g を加 え、30℃恒温槽中で 24 時間振とうした。振とう後ろ過を行い、回収したキトサン誘導体 に対して 15 ml の脱離溶液 (1 M アンモニア、1 M チオシアン酸アンモニウム、1 M チオ 尿素水溶液および 1M チオ尿素+1 M 塩酸混合水溶液)を加え、再び 30℃恒温槽中で 24 時間振とうした。平衡前後の金属イオン濃度および脱離後の脱離溶液中金属イオン濃度 は、原子吸光光度計(PERKIN ELMER AAnalyst 100)、または ICP 発光分析装置 (SHIMADZU ICPS=7000)を用いて測定した。脱離溶液中金属イオン濃度の測定にお いて、チオ尿素による干渉を防ぐためにマトリックスマッチングにより検量線を作成し た。なお、吸着特性を評価するにあたり、脱離率%は次の式により定義した。

**Desorption** % =  $(C_d \times 15/1000) / ((C_o - C_e) \times 10/1000) \times 100$ 

Co	: 初期金属イオン濃度 [mM]
$C_{\rm e}$	: 平衡金属イオン濃度 [mM]
$C_{\rm d}$	: 脱離後の脱離溶液中金属イオン濃度 [mM]

#### 5. 4 結果および考察

#### 5. 4. 1 EDTCC および AETSC による塩酸溶液からの吸着選択性

1,2-エタンジチオール固定化架橋キトサン(EDTCC)、および1,2アミノエタンチオール 固定化キトサン(AETSC)による塩酸溶液からの各金属イオンの吸着結果をFig.5-1および Fig.5-2 に示す。両者ともに全塩酸濃度領域において貴金属である Pd(II)、Au(III)および Pt(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 Cu(II)、Ni(II)、Cd(II)、Fe(III)、Co(II)、および Zn(II)は、全 塩酸濃度領域においてほとんど吸着されなかった。これによりベースメタルからの貴金 属イオンの選択的吸着が可能であると考えられる。また、Cu(II)の吸着結果はわずかに高 い値を示したが、これは EDTCC に数%有するチオール基によるものと考えられる。



Fig.5-1 Effect of concentration of hydrochloric acid on the adsorption percentage of metal ions on EDTCC.



Fig.5-2 Effect of concentration of hydrochloric acid on the adsorption percentage of metal ions on AETSC.

#### <u>5.4.2</u> EDTCC および AETSC による貴金属の吸着等温線(塩酸系)

0.1 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸溶液からの EDTCC および AETSC による貴金属の吸着等温線を測定 した。EDTCC による各金属の吸着等温線を Fig.5-3 および Fig.5-4 に示す。これらの金属 イオンの吸着等温線は、それぞれ Langmuir の式に基づいて飽和吸着量および吸着平衡定 数をそれぞれ導出した。その結果を Table 5-1 に示す。



Fig.5-3Adsorption isotherms of palladium (II) on EDTCC



C<sub>e</sub> [mmol dm<sup>-3</sup>] Fig. 5-4 Adsorption isotherm of palladium (II) on AETSC

Table 5-1 Langmuir constants of various metals on EDTCC and AETSCfrom 0.1 mol dm-3 HCl at 303K

Adsorbents	EDTCC		AETSC	
Metals	Pd(II)	Au(III)	Pt(IV)	Pd(II)
$q_{\rm max}$ [mmol g <sup>-1</sup> ]	2.32	4.31	2.24	2.53
$K_{\rm L}$ [dm <sup>3</sup> mmo1 <sup>-1</sup> ]	31.26	2.68	2.31	62.7

Pd(II)および Pt(IV)の飽和吸着量は、ほぼ同じような値を示した。この結果は、これらの貴金属が同じ吸着サイトによって吸着されていると考えられる。一方、Au(III)は Pd(II)および Pt(IV)よりも非常に大きな飽和吸着量を示した。これは、吸着後の水相中に金の粉末が確認されたことから EDTCC 中の硫黄原子(遊離のチオール基(-SH))によってAu(III)が還元され、沈殿が生じたと思われる。

また、吸着平衡定数は Pt(IV)に対して Pd(II)が 15 倍程度高い値を示した。 EDTCC の 官能基であるジチオエーテル(-S-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-S-)は、その構造から平面4配位構造に対して高 い親和性を発現すると考えられる。従って、EDTCC は八面体型配位錯体を形成する Pt(IV) より、平面4配位錯体を形成する Pd(II)に対して高い親和性を示したと考えられる。

#### <u>5.4.3</u> Pd(II)を吸着した EDTCC および AETSC からの脱離

Table 5-2 に各金属イオンの脱離率を示す。この結果から分かるように、S, S 配位 (EDTCC)の場合にはアンモニアの脱離が難しいが、N, S 配位(AETSC)の場合にはアンモ ニアで 80%以上の脱離率が得られており、アミノ基とチオエーテルのパラジウムに対す る吸着機構が異なっていることによるものである。すなわち、チオエーテルは配位結合 しており、アミノ基ではイオン対形成していることが推定される。貴金属イオンに対す る選択性と吸着材からの回収率を考慮すると、N, S 配位の吸着材(AETSC)が有利である と考えられる。

Desorption chemicals of Pd(II)	Desorption %		
	EDTCC(S,S)	AETSC(N,S)	
1.0 mol dm <sup>-3</sup> ammonia	2.7	82.9	
1.0 mol dm <sup>-3</sup> ammonium thiocyanate	2.6	31.8	
1.0 mol dm <sup>-3</sup> thiourea	100	100	
1.0 mol dm <sup>-3</sup> thiourea +1.0 mol dm <sup>-3</sup> HC1	100	97.1	

Table 5-2 Chemicals for desorption and desorption percentage for palladium(II).

5.5 キトサンを出発原料(OWOC)としたキレート配位子導入と架橋反応を同時に達成 する o-アミノフェニルチオール固定化キトサン(CAPTC および GAPTC)による貴金属イ オンの吸着特性

#### 5.6 緒言

3章において、パーフ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)を新規に調製した。さらに OWOC に貴金属イオンに対する親和性を付与するため、官能基として o-アミノフェニル チオールの導入とクロロメチルオキシランにて OWOC の架橋を同時に行った、o-アミノ フェニルチオール固定化キトサン誘導体 CAPTC を新規に調製した。また、官能基とし て o-アミノフェニルチオールを導入した後、グルタルアルデヒドにて架橋をおこなった GAPTC を調製した。ここでは3章において調製した o-アミノフェニルチオール固定化 キトサン誘導体である CAPTC と GAPTC について、貴金属の吸着特性について検討した。 特に、クロロメチルオキシランをスペーサーと架橋剤に用いた、キレート配位子導入 と架橋反応を同時に達成する CAPTC については Pd(II)および Pt(IV)の吸着における熱力

学的考察および Pt(IV)の吸着平衡について詳細に検討した。

#### 5.7 実験操作

吸着実験はすべてバッチ法で行った。水相は各種金属イオンの塩酸塩あるいは硝酸塩 を、所定濃度の塩酸溶液あるいは1M硝酸アンモニウム溶液に溶解した。金属の初濃度 を1mMに調整した。pH調整には5M硝酸と25%アンモニア水を用いた。水相を15ml ずつサンプル管に採り、吸着材0.01gを加え30℃恒温槽で24時間振とうした。吸着材に は各種キトサン吸着材を使用した。平衡後の金属濃度は原子吸光光度計(PERKIN ELMER AAnalyst 100)を用いて測定し、平衡塩酸濃度は中和滴定により求め、平衡後の pH を pH メーターにより測定した。なお、吸着特性の評価に吸着率(%) と吸着量 q、 そして分配比 D を用いた。吸着量 q は金属イオンの初濃度と平衡後濃度の差を吸着材量 で割ったものを、分配比 D は吸着量と平衡後の水相中の金属イオン濃度の比と定義した。

$q = (C_{\rm o} - C_{\rm e}) \times 15/w$	$q:$ 吸着量 [mmol g <sup>-1</sup> ], $C_o:$ 金属初濃度 [mmol dm <sup>-3</sup> ]
$\% = ((C_{\rm o} - C_{\rm e})/C_{\rm o}) \times 100$	%:吸着率, <i>C</i> <sub>e</sub> :金属平衡濃度 [mmol dm <sup>-3</sup> ]
$D = (q/C_{\rm e}) \times 1000$	D:分配比 [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ], w:樹脂量 [g]

吸着等温線に関する実験は以下のように行った。各金属イオンの塩化物塩を 0.1 mol dm<sup>-3</sup>塩酸溶液に溶解し、各金属イオンの初濃度を 1~16 mmol dm<sup>-3</sup>とした。各溶液 10 ml に対してキトサン誘導体 0.02g を加え、30℃恒温槽中で 24 時間振とうした。

脱離実験は以下のように行った。各金属イオンの塩化物塩を 0.1 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸溶液に溶 解し、各金属イオンの初濃度を 1 m mol dm<sup>-3</sup> とした。溶液 10 ml に対してキトサン誘導体 0.05 g を加え、30℃恒温槽中で 24 時間振とうした。振とう後ろ過を行い、回収したキト サン誘導体に対して 15 ml の脱離溶液(1 mol dm<sup>-3</sup>アンモニア、1 mol dm<sup>-3</sup> チオシアン酸 アンモニウム、1 mol dm<sup>-3</sup> チオ尿素水溶液および 1 mol dm<sup>-3</sup> チオ尿素+1 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸混 合水溶液)を加え、再び 30℃恒温槽中で 24 時間振とうした。平衡前後の金属イオン濃 度および脱離後の脱離溶液中金属イオン濃度は、原子吸光光度計(PERKIN ELMER AAnalyst 100)、または ICP 発光分析装置(SHIMADZU ICPS=7000)を用いて測定した。 脱離溶液中金属イオン濃度の測定において、チオ尿素による干渉を防ぐためにマトリッ クスマッチングにより検量線を作成した。なお、吸着特性を評価するにあたり、脱離率% は次の式により定義した。

Desorption % =  $(C_d \times 15/1000) / ((C_o - C_e) \times 10/1000)$ 

$C_{o}$	: 初期金属イオン濃度 [mM]
$C_{\rm e}$	: 平衡金属イオン濃度 [mM]
$C_{d}$	: 脱離後の脱離溶液中金属イオン濃度 [mM]

#### 5.8 結果と考察

#### 5.8.1 CAPTC および GAPTC による硝酸アンモニウム溶液からの吸着実験

CAPTC および GAPTC の1 M 硝酸アンモニウム溶液からの吸着実験結果を Fig. 5-5 お よび Fig. 5-6 に示す。これらの結果より、貴金属である Pd(II)および Au(III)は、pH の上 昇に伴って徐々に吸着率が低下した。官能基中のプロトネーションしている窒素原子の 減少と共に減少していると考えられる。また、チオエーテル基による配位結合によって も Pd (II) および Au (III) を結合しているため、中性付近まで吸着することができた と考えられる。また、ベースメタルの吸着挙動は、pH の上昇に伴って吸着率が増大した。 ベースメタルの選択性の序列は、Fe<sup>3+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>>Co<sup>2+</sup> となった。



Fig. 5-5 Effect of the equilibrium pH on the adsorption percentage of metal ions with CAPTC.



Fig.5-6 Effect of the equilibrium pH on the adsorption percentage of metal ions with GAPTC.

## <u>5.8.2</u> CAPTC および GAPTC による塩酸溶液からの Pd(II)、Au(III)および Pt(IV) の吸着平衡到達時間

CAPTC および GAPTC の実験結果をそれぞれ Fig.5-7 および Fig.5-8 に示す。Fig. 5-7 より CAPTC では、Au(III)の吸着は約 1 時間後、Pd(II)および Pt(IV)の吸着は約 10 時間 後に吸着平衡に達していると考えられる。Fig.5-8 より GAPTC では、パラジウム(II) が約 2 時間後、Pt(IV)および Au(III)が約 4 時間後に、吸着平衡に達していると考えられ る。以後の吸着実験はその便宜上、十分に平衡に達していると考えられる 24 時間で行 うこととした。



Fig. 5-7 Effect of contact time on the adsorption percentage of Pd(II) and Au(III), Pt(IV) on <u>CAPTC</u> from 1 mol dm<sup>-3</sup> HCl.

Fig. 5-8 Effect of contact time on the adsorption percentage of Pd(II) and Au(III), Pt(IV) on <u>GAPTC</u> from 1 mol dm<sup>-3</sup> HCl.

#### <u>5.8.3</u> CAPTC および GAPTC による塩酸からの金属の吸着選択性

CAPTC および GAPTC による塩酸溶液からの各金属イオンの吸着実験の結果をそれぞ れ Fig. 5-9 および Fig. 5-10 に示す。CAPTC による Pd(II)、Au(III)および Pt(IV)の吸着結 果は、低塩酸濃度領域で高い吸着率を示した。しかし、塩酸濃度の上昇に伴い、Pd(II)、 Au(III)および Pt(IV)の吸着率が大きく減少した。一方、GAPTC は Pt(IV)および Pd(II)は、 塩酸濃度の上昇に伴い吸着率が減少したが、CAPTC 程の減少はなかった。Au(III)の吸着 率は、全塩酸濃度領域においてほぼ 100 %であった。これは、両吸着材のスペーサー(架 橋剤)が異なることにより、配位子の自由度に差が生じたためであると考えられ、スペ ーサーの重要性を示している。一方、ベースメタルである Cu(II)、Ni(II)、Fe(III)および Zn(II)は、CAPTC および GAPTC の両吸着材とも、全塩酸濃度領域において吸着されな かった。これらの結果より、CAPTC および GAPTC は、貴金属イオンに高い選択性を持 ち、貴金属イオンとベースメタルの選択的分離が可能であることが示唆される。



Fig. 5-9 Adsorption percentage of various metal ions on <u>CAPTC</u> from various concentrations of HCl.



Fig. 5-10 Adsorption percentage of various metal ions on <u>GAPTC</u> from various concentrations of HCl.

5.8.4 CAPTC および GAPTC による Pd(II)、Au(III)および Pt(IV)の吸着等温線

CAPTC および GAPTC による 303 K、0.1 mol dm<sup>-3</sup>塩酸溶液での Pd(II)、 Au(III)および Pt(IV)の吸着等温線についてそれぞれ検討した。CAPTC の吸着等温線を Fig. 5-11 に示し、 Langmuir プロットを Fig. 5-12 に示す。また、GAPTC の吸着等温線を Fig. 5-13 に示し、 Langmuir プロットを Fig. 5-14 に示す。どちらの吸着材についても吸着等温線が Langmuir 型を示したことから CAPTC および GAPTC の吸着反応は単分子層吸着であることが分か った。



Fig.5-11 Adsorption isotherms on CAPTC.



7  $\diamond Pd(\Pi)$ y = 0.643x + 0.39646  $R^2 = 0.9932$ ● Au(Ⅲ)  $\Delta Pt(IV)$ 5 Ô Ce/q [g dm<sup>-3</sup>] 6.3973x + 0.24414  $R^2 = 0.9632$ 3 2 0.3377x + 0.0524 $R^2 = 0.9918$ 1 0 10 0 5 15 Ce [mmol dm<sup>-3</sup>]

Fig.5-12 Langmuir plots. (CAPTC)





Langmuir の吸着式を以下に示す。

$$q = \frac{q_s K_{ad} C_e}{1 + K_{ad} C_e}$$

この Langmuir の吸着式を以下のように変形する。

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_s}C_e + \frac{1}{K_{ad}q_s}$$

この式の直線の傾きから飽和吸着量  $q_s$ 、切片の逆数から吸着平衡定数  $K_{ad}$  を求めた。Pd(II)、 Au(III)および Pt(IV)の飽和吸着量および吸着平衡定数を Table 5-3 にそれぞれ示す。また、 Fig.5-11 と Fig.5-13 の実線は Table 5-3 の値を用いて計算した理論線を表す。CAPTC の金 (III)を除いて、CAPTC と GAPTC それぞれにおいての Pd(II)、Au(III)および Pt(IV)の飽 和吸着量は、ほぼ同等の値を示した。これは、貴金属イオンが同じ吸着サイトにより吸 着されているためであると考えられる。

Table 5-3 Adsorption capacities and equilibrium constants of palladium(II), gold(III) and platinum(IV) on CAPTC and GAPTC from 0.1 mol dm<sup>-3</sup> hydrochloric acid at 303 K.

САРТС		GAPTC		
Metal	q <sub>s</sub> [mmol g <sup>-1</sup> ]	K <sub>ad</sub> [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	q <sub>s</sub> [mmol g <sup>-1</sup> ]	K <sub>ad</sub> [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
Pd(II) Au(III) Pt(IV)	2.9 1.6 3.0	1.1 1.6 6.4	2.3 2.3 1.9	3.9         3.9           6.9         11.7

Au(III)において、吸着実験後の CAPTC および GAPTC の色が黒色に変化してい た。これは、①GAPTC を合成する際に架 橋剤として用いたグルタルアルデヒドの アルデヒド基が残存している、②官能 基として導入したチオール基が存在し ている、と考えられ、Au(III)が CAPTC もしくは GAPTC によって還元された可 能性がある。そこで、吸着実験後の CAPTC および GAPTC を回収、乾燥させ、 X 線回折装置を用いて XRD 回折パタ ーンの測定を行った。吸着材 CAPTC を用いた Au(III)の吸着実験前後の XRD 回折パターンを、金属の初濃度を 1.0mM にしたものを Fig.5-15、金属の初 濃度を 12mM にしたものを Fig.5-16 とし た。また、吸着材 GAPTC を用いて同 様に測定したものをそれぞれ Fig.5-17 および Fig.5-18 に示す。結果より、金 の初濃度が高い(12mM)サンプルは Au(III)がCAPTCおよびGAPTCにより還 元されていることがわかった。

また、Au(III)の初濃度が低い条件に おいて、CAPTC は、吸着後に Au(0)の



Fig.5 -15 XRD pattern of Au(III) adsorbed onto
CAPTC. C<sub>0</sub>= 1.0mmol dm<sup>-3</sup>. (1):Before adsorption.
(2):After adsorption.



Fig.5-16 XRD pattern of Au(III) adsorbed onto CAPTC.  $C_0=12.0$  mmol dm<sup>-3</sup>. (1):Before adsorption. (2):After adsorption.



Fig.5-17 XRD pattern of Au(III) adsorbed onto GAPTC.  $C_0=1.0$ mmol dm<sup>-3</sup>. (1):Before adsorption. (2):After adsorption.



Fig.5-18 XRD pattern of Au(III) adsorbed onto GAPTC.  $C_0=12.0$  mmol dm<sup>-3</sup>. (1):Before adsorption. (2):After adsorption.
回折ピークが確認されなかったことよ り、還元反応は起こっていないと考え られる。これは、吸着の方が優先的に 起こったため、低濃度条件においては、 還元反応が起こらなかったと考えら れる。よって、CAPTCによる Au(III) 吸着では、Au(III)が低濃度の場合の み吸着操作が有効である。

Au(III)が還元されたことより、 Pd(II)および Pt(IV)の CAPTC による吸 着においても還元が関与しているか検 討した。Au(III)が還元された同様の条 件の初濃度 12mM に設定し、Pd(II)およ び Pt(IV)において吸着実験を行い、そ の吸着物の XRD 回折パターンの測定



Fig.5-19 XRD pattern of Pd(II) adsorbed onto CAPTC.  $C_0=12.0$  mmol dm<sup>-3</sup>. (1):Before adsorption. (2):After adsorption.



Fig.5-20 XRD pattern of Pt(IV) adsorbed onto CAPTC.  $C_0=12.0$  mmol dm<sup>-3</sup>. (1): Before adsorption. (2): After adsorption

を行った。結果を Fig.5-19 および Fig5-20 にそれぞれ示す。Pd(0)および Pt(IV)の回折ピ ークがそれぞれ確認されなかったことより、Pt(IV)および Pd(II)では、CAPTC による還 元反応は起こらなかったと考えられる。 <u>5.8.5</u> CAPTC および GAPTC による Pd(II)と Fe(III)の混合溶液からの Pd(II)の選択 的分離回収

CAPTC および GAPTC がベースメタルに対して貴金属イオンを選択的に吸着したこと から、Pd(II)と Fe(III)を混合させた溶液から、Pd(II)の選択的吸着分離について検討した。 実験結果を Fig. 5-21 および Fig. 5-22 に示す。Fig. 5-21 より、いずれの Fe(III)濃度の溶液 からでも選択的に Pd(II)のみを吸着していることが分かる。特に Pd(II)に対して約 500 倍 の Fe(III)が存在する溶液からでも Pd(II)のみを選択的に吸着した。実際の二次資源からの 回収を考えると、実廃液は貴金属を数 ppm 程度含有しているのに対して、ベースメタル が数十 ppm~数百 ppm 存在しており、貴金属に対してベースメタルが数百倍存在して いることになる。Fig. 5-21 および Fig. 5-22 より CAPTC および GAPTC は実廃液に対し ても有効であることがわかった。



Fig. 5-21 Selective adsorption of Pd(II) over Fe(III) from their mixture solution on <u>CAPTC</u> at 0.1 mol dm<sup>-3</sup> HCl.



Fig. 5-22 Selective adsorption of Pd(II) over Fe(III) from their mixture solution on at 0.1 <u>GAPTC</u> mol dm<sup>-3</sup> HCl

5.8.6 貴金属を吸着した CAPTC および GAPTC の再生および貴金属イオンの回収 金属イオンの吸着に用いられる固定相吸着(カラム吸着)の利点として、充填した吸着 材の吸着後の脱離およびその再利用の容易さが挙げられる。吸着脱離吸着のサイクルを 同じカラムで繰り返し行うことが可能となるからである。しかしながら、吸着材の脱離 を十分に達成できない場合、その後の吸着効率が著しく低下してしまい有効な分離回収 システムを構築することが出来なくなる。したがって、吸着材を固定相吸着へ応用する ためには吸着を行った吸着材からの脱離について検討する必要がある。そこで、塩酸溶 液において効果的に Pd(II)、Au(III)および Pt(IV)を吸着した吸着材 CAPTC および GAPTC から Pd(II)、Au(III)および Pt(IV)の脱離実験を行い、その脱離性能について検討した。

Table 5-4, Table 5-5, Table 5-6 に、CAPTC の各金属イオンの脱離率を、Table 5-7, Table 5-8, Table 5-9 に GAPTC の各金属イオンの脱離率を示す。これらの結果より、各金属イオン に対してチオ尿素が高い脱離率を示した。これはチオ尿素の持つ硫黄がそれぞれの金属

イオンと親和性が高いことに由来すると考えられる。従って、チオ尿素を用いることに よって、CAPTC および GAPTC の再生および吸着した貴金属イオンの回収が可能である ことが明らかになった。また、Pd(II)は、1 mol dm<sup>-3</sup>アンモニアにおいても 80 %以上の脱 離率を示した。今回の実験はバッチ法でのみ評価を行っているが、カラムなどを用いた 吸脱着実験の際に、低濃度のアンモニアでも Pd(II)の濃縮ができると示唆される。

Table 5-4 Chemicals for desorption and desorption percentage of palladium(II) with CAPTC.

	<b>Desorption reagents</b>	<b>Desorption percentage</b> [%]
	1 mol dm <sup>-3</sup> ammonia	85.43
Pd(Ⅱ)	1 mol dm <sup>-3</sup> ammmonium thiocyanate	84.72
	1 mol dm <sup>-3</sup> thiourea	91.39
	1 mol dm <sup>-3</sup> thiourea+1 mol dm <sup>-3</sup> HCl	96.81

Table 5-5 Chemicals for desorption and desorption percentage of gold(III) with CAPTC.

	<b>Desorption reagents</b>	Desorption percentage [%]
	1 mol dm <sup>-3</sup> ammonia	1.76
Au(Ⅲ)	1 mol dm <sup>-3</sup> ammmonium thiocyanate	81.16
	1 mol dm <sup>-3</sup> thiourea	50.21
	1 mol dm <sup>-3</sup> thiourea+1 mol dm <sup>-3</sup> HCl	74.82

Table 5-6 Chemicals for desorption and desorption percentage of platinum(IV) with CAPTC.

	Desorption reagents	Desorption percentage [%]
Pt(IV)	1 mol dm <sup>-3</sup> ammonia	19.88
	1 mol dm <sup>-3</sup> ammmonium thiocyanate	72.49
	1 mol dm <sup>-3</sup> thiourea	90.72
	1 mol dm <sup>-3</sup> thiourea+1 mol dm <sup>-3</sup> HCl	99.64

Table 5-7 Chemicals for desorption and desorption percentage of palladium(II) with GAPTC.

-		
	<b>Desorption reagents</b>	<b>Desorption percentage</b> [%]
-	1 mol dm <sup>-3</sup> ammonia	73.78
Pd(Ⅱ)	1 mol dm <sup>-3</sup> ammmonium thiocyanate	37.57
	1 mol dm <sup>-3</sup> thiourea	86.87
	1 mol dm <sup>-3</sup> thiourea+1 mol dm <sup>-3</sup> HCl	93.92

Table 5-8 Chemicals for desorption and desorption percentage of gold(III) with GAPTC.

	<b>Desorption reagents</b>	Desorption percentage [%]
	1 mol dm <sup>-3</sup> ammonia	26.09
Au(Ⅱ)	1 mol dm <sup>-3</sup> ammmonium thiocyanate	53.89
	1 mol dm <sup>-3</sup> thiourea	83.89
	1 mol dm <sup>-3</sup> thiourea+1 mol dm <sup>-3</sup> HCl	91.13

Table	5-9	Chemicals	for	desorption	and	desorption	percentage	of	platinum(IV)	with
GAPT	C.									

	<b>Desorption reagents</b>	<b>Desorption percentage [%]</b>
	1 mol dm <sup>-3</sup> ammonia	27.16
Pt(IV)	1 mol dm <sup>-3</sup> ammmonium thiocyanate	67.03
	1 mol dm <sup>-3</sup> thiourea	87.66
	1 mol dm <sup>-3</sup> thiourea+1 mol dm <sup>-3</sup> HCl	96.11

5.8.7 Pd(II)および Pt(IV)の吸着/脱着プロセスにおける吸着材の耐久性の評価

貴金属イオンの脱離実験の結果より、チ オ尿素を用いることによって吸着材 CAPTC および GAPTC の再生および貴金属 イオンの回収が可能であることが明らかに なった。そこで、実際に複数回の吸着/脱 着サイクルに吸着材が耐えうるのか、また その吸着性能に影響があるのか、を明らか にするため、吸着材 CAPTC および GAPTC の Pd(II)および Pt(IV)の吸着/脱 着サイクルにおける耐久性の評価および 検討を行った。

実験方法は0.01 mol dm<sup>-3</sup>の塩酸を用いて 1 mmol dm<sup>-3</sup>の Pd(II)および Pt(IV)溶液をそ れぞれ調製した。この金属溶液 15 cm<sup>3</sup> に吸 着材 CAPTC および GAPTC をそれぞれ 0.05 g 加え、30 ℃の恒温槽を用いて 24 時 間振とうを行った。ろ過により吸着材と溶 液を分離し、樹脂の洗浄のため、低濃度の



Fig.5-23 Adsorption/desorption percentage of Pd(II) on CAPTC for recycle experiments.



Fig.5-24 Adsorption/desorption percentage of Pt(IV) on <u>CAPTC</u> for recycle experiments.

塩酸を用いて 24 時間振とうを行った後、ろ過し、樹脂をサンプル管に移し変え、これ に 15 cm<sup>3</sup>の(1 mol dm<sup>-3</sup> チオ尿素+1 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸溶液)の脱離剤を加え、30 ℃の恒温 槽を用いて 24 時間振とうさせた。

これを1サイクルとし、5サイクルまで実験を行った。吸着平衡前後および脱着後の

溶液の金属イオン濃度は原子吸光光度計

(PERKIN ELMER AAnalyst 100) および ICP 発光分光装置(SHIMADZU ICPS-7000) を用いて求めた。

Fig. 5-23 に CAPTC を用いた各吸脱着サ イクル回数における Pd (II)の吸着/脱着の 結果を示し、Fig.5-24 に各吸脱着サイクル
回数における Pt (IV)の吸着/脱着の結果を 示す。また、Fig. 5-25 に GAPTC を用いた 各吸脱着サイクル回数における Pd (II)の吸 着/脱着の結果を示し、Fig.5-26 に各吸脱着 サイクル回数における Pt (IV)の吸着/脱着 の結果を示す。

CAPTC および GAPTC を用いた、全ての
 サイクルにおいて90%以上の吸着/脱着率を Fig.5-2
 of Pt(F
 示したことから、CAPTC および GAPTC を吸
 着材として工業的に用いる際に、複数回の吸着/脱着プ
 を持つことが分かった。これにより CAPTC および GA



Fig.5-25 Adsorption/desorption percentage of Pd(II) on <u>GAPTC</u> for recycle experiments.



Fig.5-26 Adsorption/desorption percentage of Pt(IV) on <u>GAPTC</u> for recycle experiments.

着材として工業的に用いる際に、複数回の吸着/脱着プロセスに十分に耐えうる吸着能 を持つことが分かった。これにより CAPTC および GAPTC を用いた貴金属の分離回収 システムの構築が可能であると考えられる。 <u>5.8.8 CAPTC による Pd(II)および Pt(IV)の吸着平衡に及ぼす温度の影響</u>

CAPTC による Pd(II)および Pt(IV)の吸着平衡に及ぼす温度の影響について検討した。
Fig.5-27 に Pd(II)の吸着等温線を示し、Fig.5-28 に Langmuir プロットを示す。また、
Fig.5-29 に Pt(IV)の吸着等温線を示し、Fig.5-30 に Langmuir プロットを示す。

CAPTC による Pd(II)および Pt(IV)の飽和吸着量  $(q_m)$  および吸着平衡定数  $(K_L)$  を Table 5-10 に示す。この結果から、全ての温度において飽和吸着量および吸着平衡定数 はほぼ等しい値であった。



Fig. 5-27 Adsorption isotherms of palladium(II) on CAPTC from 0.1 mol dm<sup>-3</sup> hydrochloric acid at different temperatures.

Fig. 5-28 Langmuir plot of palladium(II).



Fig. 5-29 Adsorption isotherms of platinum(IV) on CAPTC from 0.1 mol dm<sup>-3</sup> hydrochloric acid at different temperatures.

Fig. 5-30 Langmuir plot of platinum(IV).

Pd(II)および Pt(IV)の吸着平衡において温度の影響がほとんど確認できなかったこと から、Pd(II)および Pt(IV)の吸着にエンタルピー、エントロピーが関与しているかにつ いて検討した。エンタルピーが温度に依存せず一定であると仮定すると、自由エネルギ 一変化( $\Delta$ G)、エンタルピー変化( $\Delta$ H) およびエントロピー変化( $\Delta$ S) は以下の式 により計算できる。

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{constant}$$

$$\Delta G = -RTlnK_L$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

(3)



Fig. 5-31 Plots of 1/T versus ln  $K_L$ .

Table 5-10 Maximum adsorption capacity, Langmuir constants and thermodynamic parameters in the adsorption of palladium(II) and platinum(IV) with CAPTC at temperatures of 283,303 and 323K

	Temperature	q <sub>m</sub>	K <sub>L</sub>	⊿G	∕S	∠H
	[K]	[mmolg <sup>-1</sup> ]	[dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ]	[kJmol <sup>-1</sup> ]	[JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	[kJmol <sup>-1</sup> ]
Pd(II)	283	2.68	1.26	-0.552	2.46	
	303	2.86	1.14	-0.331	1.57	0.144
	323	2.50	1.19	-0.469	1.90	
	283	2.86	6.80	-4.557	17.1	
Pt(IV)	303	2.96	6.44	-4.711	16.5	0.286
	323	2.88	6.06	-4.858	15.9	

(1)式に従ってプロットしたグラフを Fig.5-31 に示す。得られた直線の傾きからΔHを 算出し、(2)式および(3)式より、ΔG およびΔS をそれぞれ算出した。それらの結果を Table 5-10 に示す。これより、Pd(II)および Pt(IV)は、傾きがほぼ 0 であった。つまり、 CAPTC による塩酸溶液からの Pd(II)および Pt(IV)の吸着が、ほぼエントロピーに依存し ていると考えられる。以上の結果より、CAPTC による Pd(II)および Pt(IV)の吸着機構は、 CAPTC が有する窒素および硫黄原子により、安定な 5 員環構造でキレート吸着されて いると考えられる。

### 5.9 *o*-アミノフェニルチオールを固定化したキトサン(CAPTC)による塩酸からの 白金(IV)の吸着平衡

#### 5.10.実験操作

実験はすべてバッチ法で行った。水素イオン濃度依存性は、塩化ナトリウムを用いて 塩化物イオン濃度を 1.0 mol dm<sup>-3</sup>に固定し、水素イオン濃度を塩酸により 0.01 から 1 mol dm<sup>-3</sup>に調整した。塩化物イオン濃度依存性は塩酸を用いて水素イオン濃度を 0.5 mol dm<sup>-3</sup> に固定し、塩化ナトリウムを用いて塩化物イオン濃度を 4.5 mol dm<sup>-3</sup>に調整した。それ ぞれ 1 mmol dm<sup>-3</sup>の Pt(IV) 溶液 15 cm<sup>3</sup>に対して CAPTC を 0.050 g 加え、30<sup>°</sup>Cの恒温槽 を用いて、振とう速度 120 rpm で 24 時間振とうした。吸着平衡前後の各金属イオンの 定量は、ICP 発光分光装置(SHIMADZU ICPS-7000)を用いて測定した。また、Pt(IV) の平衡後の濃度を測定する際、NaCl の影響であると思われる Pt(IV)吸収波長への干渉 を受けたため、標準添加法による Pt(IV)濃度の測定を行った。

#### 5.11 結果と考察

#### 5.11.1 CAPTC による Pt(IV)の吸着におよぼす各イオン種の濃度依存性

分配比 D に及ぼす水素イオン濃度依存性の結果を Fig.5-32 に示す。Fig.5-32 より、どの水素イオン濃度においても logD=2.5 付近で一定であった。つまり、0.01~1 mol dm<sup>-3</sup>の水素イオン濃度領域において、logD に対して依存性を示さなかった。これは、CAPTCの Pt(IV)吸着で、CAPTC はプロトネーションされて飽和に達しているため、依存性が現れなかったと考えられる。塩化物イオン濃度依存性の結果を Fig.5-33 に示す。Fig.5-33より、logD に対して Slope=-1 の塩化物濃度依存性を示した。



Fig.5-32 Effect of hydrogen ion concentration on the distribution ratio of platinum(IV) on [Cl<sup>-</sup>]=1.0 mol dm<sup>-3</sup> with CAPTC.

Fig.5-33 Effect of chloride ion concentration on the distribution ratio of platinum(IV) on  $[H^+]=0.5$  mol dm<sup>-3</sup> with CAPTC.

#### <u>5.11.2 CAPTC による Pt(IV)の吸着平衡と吸着モデル</u>

水素イオン濃度および塩化物イオン濃度依存性の結果をもとに、CAPTC による白金の吸着平衡式を導出した。

$$\overline{\text{RSN}} + \text{H}^+ \to \text{RSNH}^+ \tag{1}$$

$$RSNH^+ + PtCl_5^- \rightleftharpoons RSNHPtCl_5 ; K_1$$

$$K_1 \downarrow C \supset V \land C$$
  
 $K_1 = \frac{[\overline{RSNHPtCl_5}]}{[\overline{RSNH^+}][PtCl_5^-]}$ 

(1)式より吸着量qは、

$$q = [\overline{\text{RSNPtCl}_5}] = K_1[\overline{\text{RSNH}^+}][\text{PtCl}_5^-]$$
(2)

吸着材のマスバランスをとると、

$$[\overline{\text{RSN}}]_0 = [\overline{\text{RSN}}] + [\overline{\text{RSNH}^+}] + [\overline{\text{RSNHPtCl}_5}]$$

ここで、吸着材の官能基の量は Pt(IV)に対して過剰であるため、

$$[RSNHPtCl_5] \cong 0$$

と近似でき、さらに、 RSN がほぼプロトネーションしていると考えられるため

$$[\overline{\text{RSN}}]_0 \cong [\text{RSNH}^+]$$

と近似できる。また、Pt(IV)の塩化物錯体の濃度を $PtCl_5$ の存在分率( $\alpha_5$ )と水溶液中の  $Pt(IV)濃度(C_{ptw})、および塩化物錯体の生成定数(<math>\beta$ )を用いて整理すると、

$$[PtCl_5^{-}] = \alpha_5 C_{Ptw} \qquad \qquad \alpha_5 = \frac{\beta_5 [Cl^{-}]^5}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i [Cl^{-}]_i}$$

より、(2)式に代入し、

$$q = \frac{K_1[\overline{\text{RSN}}]_0 \beta_5[\text{Cl}^-]^5 \text{C}_{\text{ptw}}}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i[\text{Cl}^-]_i}$$

よって、分配比 D は、

$$D = \frac{q}{C_{ptw}} = \frac{K_1[RSN]_0 \beta_5 [Cl^-]^5}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i [Cl^-]_i}$$

両辺に対数をとり、

$$\log D = \log \left( \frac{K_1 [\overline{\text{RSN}}]_0 \beta_5 [\text{Cl}^-]^5}{1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i [\text{Cl}^-]_i} \right)$$
(3)

高塩化物イオン濃度領域における溶液中の白金 ( $\mathbb{N}$ ) イオンの化学種は、 $PtCl_5$ および  $PtCl_6^2$ が大半であるため、

$$1 + \sum_{i=1}^{6} \beta_{i} [Cl^{-}]_{i} \cong \beta_{5} [Cl^{-}]^{5} + \beta_{6} [Cl^{-}]^{6}$$

と近似でき、logD は

$$\log D = \log K_1 [\overline{\text{RSN}}]_0 \beta_5 [\text{Cl}^-]^5 - (\log \beta_5 [\text{Cl}^-]^5 + \log \beta_6 [\text{Cl}^-]^6) \quad (4)$$

となる。なお、白金(IV)の塩化物錯体の生成定数(βi)は文献より、次の値を用いた。

$$\beta_1 = 10^{4.8}$$
  $\beta_2 = 10^{8.6}$   $\beta_3 = 10^{11.3}$   $\beta_4 = 10^{13}$   $\beta_5 = 10^{16.7}$   $\beta_6 = 10^{19}$ 

(4)式において、塩化物濃度依存性の実験結果より、K1は、

$$K_1 = 9.19 \times 10^2 [-]$$

となり、これを(3)式に代入し、理論線を引いた。塩化物イオン濃度依存性および水素 イオン濃度依存性の結果を Fig.5-34 および Fig.5-35 に示した。



Fig.5-34 Comparison of concentration of chloride ion and calculated line on the distribution ratio of platinum(IV) with CAPTC.

Fig.5-35 Comparison of concentration of hydrogen ion and calculated line on the distribution ratio of platinum(IV) with CAPTC.

**Fig.5-34** および **Fig.5-35** より、実験点と理論線が一致し、これにより CAPTC の Pt(IV)の吸着は、(1)式で説明できると考えられる。

以上の結果より、CAPCT による白金(IV)吸着化学種は、Fig.5-36 に示されるよう な構造であると考えられる。



Fig.5-36 Adsorption model of Pt(IV)-CAPTC complex

# 5.12 キトサンを出発原料(OWOC)とした2-アミノメチルピリジンをグラフト重合 法により固定化したキトサン誘導体(GAMPC)による吸着特性

#### 5.13 緒言

本章では、グリシジルメタクリレートをグラフト重合した OWOC を用いて、レアメタ ルに対する親和性を付与するため、配位子として2-アミノメチルピリジンを固定化した キトサン誘導体(GAMPC)を合成し、その金属吸着特性について検討した。

#### 5.14 実験操作

吸着実験はすべてバッチ法で行った。水相は各種金属イオンの塩酸塩あるいは硝酸塩 を、所定濃度の塩酸溶液あるいは1 mol dm<sup>-3</sup>硝酸アンモニウム溶液に溶解した。金属の 初濃度を 1mmol dm<sup>-3</sup>に調整した。pH 調整には 5M 硝酸と 25 %アンモニア水を用いた。 水相を 15 ml ずつサンプル管に採り、吸着材 0.01g を加え 30℃恒温槽で 24 時間振とうし た。吸着材には各種キトサン吸着材を使用した。平衡後の金属濃度は原子吸光光度計

(PERKIN ELMER AAnalyst 100)を用いて測定し、平衡塩酸濃度は中和滴定により求め、 平衡後の pH を pH メーターにより測定した。なお、吸着特性の評価に吸着率(%)と吸 着量 q、そして分配比 D を用いた。吸着量 q は金属イオンの初濃度と平衡後濃度の差、 溶液体制及び吸着材量を用いて算出した。分配比 D は吸着量と平衡後の水相中の金属イ オン濃度の比として定義した。

$q = (C_{\rm o} - C_{\rm e}) \times 15/w$	q:吸着量 [mmol g <sup>-1</sup> ], Co: 金属初濃度 [mmol dm <sup>-3</sup> ]
$\% = ((C_{\rm o} - C_{\rm e})/C_{\rm o}) \times 100$	%:吸着率, Ce:金属平衡濃度 [mmol dm <sup>-3</sup> ]
$D = (q/C_{\rm e}) \times 1000$	D:分配比 [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ], w:樹脂量 [g]

#### 5.15 結果および考察

#### <u>5.15.1</u> GAMPC による Pd(II)の吸着平衡到達時間

Fig.5-37 より、GAMPC は 12 時間で完全に平衡に達していることが分かった。この結果より、今後の金属吸着における振とう時間を 24 時間とした。



Fig.5-37 Effect of contact time on adsorption percentage of metal ions.

5.15.2 GAMPCによる硝酸アンモニウム溶液からの金属吸着に及ぼす pH の影響

GAMPC による硝酸アンモニウム溶液からの金属イオンの吸着結果を Fig.5-38 に示 す。pH 0 付近より Cu(II)が吸着されはじめ、pH 2 付近より Fe(III)の吸着が確認できた。 このことから、Fe(III)から Cu(II)の選択的な吸着分離が可能であると考えられる。また、 酸性 pH 領域において Pd(II)に対して高い吸着率が示されているので、pH 0 以下での Cu(II)と Pd(II)の分離が可能であると考えられる。



Fig.5-38 dsorption percentage of various metal ions on GAMPC from NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution.

#### <u>5.15.3</u> GAMPC による Pd(II)の吸着等温線

1000 ppm Pd(II)標準溶液を 1N HNO<sub>3</sub>を用いて 1 mM から 9.7 mM になるように適宜 希釈し、この溶液を 15 dm<sup>3</sup> サンプル管にとった。これに GAMPC を 0.050 g 測り採り、 30 ℃の恒温槽を用いて振とう速度 120 rpm で 24 時間振とうし、ろ液内の金属イオン濃度 を、ICP 発光分析装置を用いて溶液中の金属濃度を測定し、以下の式を用いて飽和吸着 量と吸着平衡定数を算出した。GPMAC の吸着容量測定の結果と吸着等温線を Fig.5-39 に示した。ここで、飽和吸着量および吸着平衡定数を求めるために Langmuir の吸着式を 次のように変形した。

Langmuir の吸着式

$$q = \frac{K_{ad} q_s C_e}{1 + K_{ad} C_e}$$

これを次のように変形する。

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_s}C_e + \frac{1}{K_{ad}q_s}$$

ここで、 $C_e$ : 平衡濃度 q: 吸着量  $K_{ad}$ : 吸着平衡定数  $q_s$ : 飽和吸着量である。この 式に元づいた Langmuir プロットを Fig.5-40 に示した。上式に従って直線の傾きの逆数か ら飽和吸着量、切片の逆数から吸着平衡定数を求めた。Fig.5-39 および Fig.5-40 より、 GAMPC の Pd(II)の飽和吸着量は 0.860 mmol g<sup>-1</sup> となり、吸着平衡定数は 3.20dm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> とな った。GPMAC の吸着反応は Langmuir 型の単分子層吸着であることが分かった。



Fig.5-39 Adsorption isotherm of palladium(II) from 1M HNO<sub>3</sub> at 303K.



Fig.5-40 Langmuir plot.

4.15.4 GAMPCによる硫酸アンモニウム溶液からの金属吸着に及ぼすpHの影響

GAMPC の硫酸アンモニウム溶液からの金属選択性の結果を Fig.5-41 に示す。また、 GAMPC の硝酸アンモニウム溶液からの金属吸着および硫酸アンモニウム溶液からの金 属吸着の半値 pH を示し、比較として CLAC の硝酸アンモニウム溶液からの金属吸着の 半値 pH を Table 5-11 に示す。GAMPC の半値 pH が Cu(II)、Ni(II)、Co(II)、Pd(II)に対し て CLAC よりも酸性領域側にシフトした。これは、グラフト重合によりより多くの配位 子 (2-アミノメチルピリジン) が導入されたためと考えられる。



Fig.5-41 Adsorption percentage of various metal ions on GAMPC

from 1M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

Table 5-11pH<sub>0.5</sub> values in the adsorption of various metal ions on CLAC andGAMPC.

	CLAC	GA	MPC
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Cu(II)	4.8	0.6	1.0
Ni(II)	5.8	2.6	3.4
Co(II)	6.6	4.2	5.0
Pd(II)	1.2	-0.8	-0.6
Fe(III)	2.6	3.0	5.0(Fe(II))

# 5.16 キトサンを出発原料(OWOC)としたイソチオウレア型キトサン誘導体 (POTUC)によるレアメタルの吸着特性

#### 5.17 結果と考察

#### 4.17.1 POTUCによる硝酸アンモニウム溶液からの吸着選択性

POTUCによる1 mol dm<sup>-3</sup> 硝酸アンモニウム溶液からの吸着実験の結果を Fig.5-42 に示 す。これらの結果より、Pd(II)については低 pH 領域において高い吸着量を示した。一方 でベースメタルである Cu(II)については、低 pH ではほとんど吸着されず pH が上昇する につれて吸着率が高くなるため、低 pH 領域において、選択的吸着が可能であると考え られる。また、Rh(III)についても低 pH 領域において 40~50%の吸着率を示した。



Fig.5-42 Adsorption percentage of various metal ions on POTUC

from 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution.

#### 5.17.2 POTUCによる塩酸溶液からの吸着選択性

POTUC による塩酸溶液からの各金属イオンの吸着実験の結果を Fig.5-43 に示す。全塩酸濃度領域において貴金属である Au(III)、Pd(II)および Pt(IV)に対して高い吸着率を示した。また、既存の吸着剤では困難であると考えられていた Rh(III)についても 50~60%の吸着率を示し、Rh(III)に対する有効な吸着材であることが示唆された。

一方で、Cu(II)、Zn(II)、Co(II)、In(III)については全塩酸濃度領域においてほとんど吸着されなかった。これより、ベースメタルからの貴金属イオンの選択的吸着が可能であると考えられる。



Fig.5-43 Adsorption percentage of various metal ions on POTUC.

#### <u>5.17.3</u> POTUC による Au(III)、Pt(IV)および Pd(II)の吸着等温線

0.1 mmol dm<sup>-3</sup>塩酸溶液からの POTUC による貴金属の吸着等温線を測定した。POTUC による各金属の吸着等温線を Fig.5-44 に、Langmuir プロットを Fig.5-45 に示す。また Langmuir の式に基づいて飽和吸着量および吸着平衡定数を算出した。Pd(II)および Au(III), Pt(IV)の飽和吸着量および吸着平衡定数を Table5-12 に示す。POTUC は Au(III) および Pd(II)において高い吸着量を示した。また Pt(IV)についても他の貴金属より低いも のの既存の吸着剤に比べ十分高い吸着量を示した。また Pd(II)の吸着平衡定数が高く濃度 の薄い溶液からの吸着にも適していると考えられる。



Ce [mmol dm<sup>-3</sup>]

Ce [mmol dm<sup>-3</sup>]

Fig.5-44 Adsorption isotherms of Au(III), Pt(IV) and Pd(II) from 0.1M HCl at 303K.

Fig.5-45 Langmuir plots.

Table 5-12 Adsorption capacities and adsorption equilibrium constants of Au(III), Pt(IV) and Pd(II) on POTUC.

metal	Au(III)	Pt(IV)	Pd(II)
$q_m[mmol g^{-1}]$	3.48	2.22	3.03
$K_{\rm L}$ [dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ]	7.89	12.07	24.1

#### 5.17.4 Pd(II)を吸着した POTUC からの Pd(II)の脱離

**Fig.5-46** に Pd(II)の脱離率を示す。結果より 1 mol dm<sup>-3</sup> チオ尿素+0.1 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸混合 溶液での脱離実験において高い脱離率を示した。これにより、吸着した Pd(II)の回収が可 能であることが示唆された。



Fig.5-46 Chemicals for desorption and desorption percentage.

5.17.5 携帯電話基板からターゲットリーチング法による浸出された溶液からの レアメタルの選択的吸着

2章で得た廃携帯電話の基盤を粉砕後、リーチングした浸出液から POTUC を用いて レアメタルの回収を行った。その結果を Table 5-13 に示す。この結果より、1 N-NaOH で前処理していない、8 N-塩酸と過酸化水素水リーチング液に含まれる Au(III)は 7.2mmol dm<sup>-3</sup>であったが、吸着後はほぼ 100%吸着されている。また、Au(III)と比較して 過剰に存在する Cu(II)や Ni(II)は全く吸着していないことから、本吸着材は実廃液を用い ても金を選択的に回収分離することができることがわかった。

Metal ions		C <sub>ini</sub> [mmol/dm³]	C <sub>aq,eq</sub> [mmo/dm <sup>3</sup> ]	E [%]
	Au(III)	7.2×10 <sup>-3</sup>	3.4×10 <sup>-5</sup>	99.5
8 N	Cu(II)	15	15	0
HCI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ni(II)	1.3	1.3	0
NaOH	Co(II)	1.3×10 <sup>-2</sup>	7.6×10 <sup>-3</sup>	44
前処理なし	Zn(II)	2.6 × 10 <sup>-1</sup>	2.4 × 10 <sup>-1</sup>	9.9
	Fe(III)	15	15	0
	Au(III)	0	0	0
8 N	Cu(II)	3.0	2.9	3.2
$HCI/H_2O_2$	Ni(II)	1.3	1.3	0
NaOH 前処理あり	Co(II)	5.9×10 <sup>-2</sup>	3.6×10 <sup>-2</sup>	38
	Zn(II)	7.5×10 <sup>-2</sup>	6.7 × 10 <sup>-2</sup>	12
	Fe(III)	3.0	2.9	3.2

Table 5-13 POTUC を用いた各種リーチング液からの貴金属回収

# 第6章 パーフュージョンクロマトフィーの実用化を目指した数種の超多孔性ホスフィ ン酸を固定化したキトサン誘導体(PPAC, DPAC および PHAC)によるレアメタルの吸 着特性とカラム分離

## 6.1 <u>キトサンを出発原料(OWOC)とした</u>フェニルホスフィン酸を固定化したキト サン誘導体(PPAC)による硝酸アンモニウム溶液からの吸着特性

#### 6.2 緒言

本章は OWOC に貴金属イオンに対する親和性を付与するため、フェニルフォスフィン 酸を固定化したキトサン誘導体(PPAC)、およびジエチルトリアミンフェニルフォスフィ ン酸を固定化したキトサン誘導体(DPAC)、およびホスフィン酸を固定化した誘導体 (PHAC)の調製を行い、超多孔性キトサンの有効性について報告する。

#### 6.3 実験操作

25mmol dm<sup>-3</sup>の金属溶液を1 mol dm<sup>-3</sup>の硝酸アンモニウム溶液で希釈し、1 mmol dm<sup>-3</sup>の硝酸とアンモニア水で適宜 pH を調整した 1mmol dm<sup>-3</sup>の金属溶液 15 cm<sup>3</sup>に、吸着剤 PPAC を 0.05g 加え、30℃恒温槽を用いて 120rpm で 24 時間振とうした。その後、溶液を ろ過し、平衡 pH を測定後、吸着平衡前後の金属イオン濃度は原子吸光光度計(PERKIN ELMER AAnalyst 100)を用いて測定した。なお、吸着特性を評価するにあたり、吸着率 および吸着量を以下の式により定義する。

Adsorption percentage= 
$$\left(\frac{C_{ini} - C_e}{C_e}\right) \times 100$$

$$q_e = (C_{ini} - C_e) / 15 / 1000 / w$$

C <sub>ini</sub>	初期金属イオン濃度[mmol dm <sup>-3</sup> ]
Ce	平衡金属イオン濃度[mmol dm <sup>-3</sup> ]
qe	吸着量[mmol g <sup>-1</sup> ]
W	樹脂量[g]

#### 6. 4 結果および考察

<u>6.4.1 PPAC による硝酸アンモニウム溶液からのレアメタルの吸着に及ぼす pH の</u> 影響

PPACによる硝酸アンモニウム溶液からの各重金属イオンの吸着結果を Fig.6-1 に示す。 PPAC は、In(III)および Ga(III)に対して高い吸着率を示し、キトサンと比較すると低 pH 領域から吸着されていることがわかる。この結果から亜鉛製錬残渣から In (III)もしくは Ga(III)の分離ができると考えられる。しかし、In(III)と Ga(III)の分離は、pH が低い領域 では分離が可能でると思われる。しかしながら、pH が高くなるにつれて吸着挙動がほと んど同じであることから、それらの分離は困難であると考えられ、完全に分離を行うた めには分離操作を数回繰り返すことによって分離を行うなどの操作が今後必要であると 考えられる。



**PPAC** 

Fig.6-1 Adsorption percentage of various metal ions on PPAC from NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution.

#### 6. 4. 2 PPAC による In(III)および Ga(III)の吸着平衡到達時間

In(III) および Ga(III)の吸着平衡到達時間の結果を Fig.6-2 に示す。グラフより In (III) の吸着平衡時間は 8 時間、Ga(III)は 4 時間ということが明らかとなった。Fig.6-1 に示したように、pH 依存性の結果では平衡 pH0 のときに In(III)と Ga(III)の分離が最も可能であると考えられる。しかしながら、Ga(III)が pH0 の時に若干の吸着が見られたため、このpH 領域でも、pH の差を利用してワンステップで分離することは困難であると思われる。そこで平衡到達時間の差を利用した分離を検討したが、In(III)より Ga(III)の方が平衡に達する時間が早く、In(III)と Ga(III)の分離は、単一操作では困難であることが分かった。



Fig.6-2 Effect of contact time on adsorption percentage of metal ions.

#### <u>6.4.3 PPAC による In(III)の吸着等温線</u>

PPAC による In(III)の吸着等温線の結果を **Fig.6-3** に示す。また、Langmuir plot を **Fig.6-4** に示す。**Fig.6-3** の 30<sup>o</sup>Cにおける吸着等温線から、飽和吸着量と吸着平衡定数を算出した。 飽和吸着量は 0.49 [mmol g<sup>-1</sup>]であり、吸着平衡定数は 6.56 [dm<sup>3</sup> mmol<sup>-1</sup>]となった。フェニ ルホスフィン酸の導入がされているにも関わらず、飽和吸着量は非常に低い値となった。 この原因としては、pH が 3 以上になると In (III)濃度が高い溶液では沈殿が生じてしまう ため、In(III)が最も吸着される pH 領域で実験を行うことができなかったためである。





<u>6.4.4</u> PPAC による Ga(III)の吸着等温線

PPAC による Ga(III)の吸着結果を Fig.6-5 に示した。また、Langmuir plot を Fig.6-6 に 示す。Fig.3-5 の 30<sup>°</sup>Cの吸着等温線から飽和吸着量と吸着平衡定数を算出した。飽和吸着 量は 0.54 [mmol g<sup>-1</sup>]であり、吸着平衡定数は 3.85 [dm<sup>3</sup> mmol<sup>-1</sup>]となった。フェニルホスフ ィン酸の導入がされているにも関わらず、この飽和吸着量は非常に低い値となった。こ の原因としては、In(III)の場合と同様に、最適な pH 領域では高濃度の Ga(III)は沈殿して しまうため Ga(III)が最も吸着される pH 領域で実験を行うことができなかったためであ る。





#### <u>6.4.5</u> In(III)、Ga (III)および Zn (II)の相互分離

In(III)と Ga(III)の混合溶液からの In(III)の分離実験の結果を Fig.6-7 に示す。Ga(III)は In(III)の 25 倍入っている条件でもあまり吸着されないが、ターゲットである In(III)もあ まり吸着されておらず、Ga(III)が過剰な条件では In(III)の選択的回収はできないことが分 かった。また、Ga(III)と Zn(II)混合溶液からの Ga(III)の分離実験の結果を Fig.6-8 に、In(III) と Zn(II)混合溶液からの In(III)の分離実験の結果を Fig.6-9 に示す。Fig.6-8 と Fig. 6-9 か ら Zn(II)が大過剰に存在する溶液中からでも、1 回の吸着で In(III)または Ga(III)を 90%も しくは 80%分離できることがわかった。





Fig.6-7 Selective adsorption of In(III) over Ga(III)) from their mixture solution.



Fig.6-9Selective adsorption In(III)over Zn(II) from their mixture solution.

Fig.6-8 Selective adsorption of Ga(III) over Zn(II) from their mixture solution.
# <u>6.4.6</u> In(III)を吸着した PPAC からの In(III)の脱着

Table 6-1 に、各種の脱離剤を用いた In(III)の脱着率を示す。高い脱離率を示したため、

PPACの再生および In(III)の回収は 0.1Mの塩酸で十分可能であることが分かった。

Stripping chemical	Desorption percentage
0.1 mol dm <sup>-3</sup> Hydrochloric acid	78.8%
0.5 mol dm <sup>-3</sup> Hydrochloric acid	80.8%
1.0 mol dm <sup>-3</sup> Hydrochloric acid	84.4%
2.0 mol dm <sup>-3</sup> Hydrochloric acid	86.4%
3.0 mol dm <sup>-3</sup> Hydrochloric acid	89.3%
5.0 mol dm <sup>-3</sup> Hydrochloric acid	90.4%
0.1 mol dm <sup>-3</sup> Acetic acid	56.3%
1.0 mol dm <sup>-3</sup> Acetic acid	81.7%
0.1 mol dm <sup>-3</sup> Phosphoric acid	82.8%
1.0 mol dm <sup>-3</sup> Phosphoric acid	87.9%

Table 6-1 Chemicals for desorption and desorption percentage of indium(III).

### <u>6.4.7 In(III)を吸着した PPAC の再生および In(III)の回収</u>

PPAC のリサイクル実験の結果を Fig.6-10 に示す。全てのサイクルにおいて 80%以上 の吸着/脱着率を示し、5 サイクル同じ操作を行っても、ほぼ同程度の吸着性能を示した。 PPAC は複数回の吸着/脱着プロセスにおいても性能を失うことなく効果を発揮すること が明らかとなり、工業的にも十分に使用可能であると考えられる。



Fig.6-10 Adsorption/Desorption amount of In(III) on PPAC on recycle experiment.

# 6.5 キトサンを出発原料(OWOC)としたジエチレントリアミン型フェニルホスフィン酸を固定化したキトサン誘導体(DPAC)の吸着特性

#### <u>6.5.1</u> DPAC による In(III)の吸着平衡到達時間

DPAC による硝酸アンモニウム溶液中からの In(III)の吸着平衡時間の測定結果を Fig.6-11 に示す PPAC が約8時間なのに対して DPAC は約6時間で平衡に達した。平衡到 達時間に差が現れた原因には各キトサン誘導体のフェニルホスフィン酸の導入量が大き く関係していると考えられる。ホスフィン酸は親水性であるため、導入量が増加するに つれてキトサン誘導体自体の親水性も高まり DPAC の方が水溶液中において膨潤しやす いために PPAC よりも吸着平衡到達時間が速くなったと考えられる。



Fig.6-11 Effect of contact time on adsorption percentage of In (III).

6.5.2 DPACによる硝酸アンモニウム溶液からの各金属イオンの吸着に及ぼす pH

### の影響

DPAC による硝酸アンモニウム溶液からの各重金属イオンの吸着結果を Fig.6-12 に示 す。PPAC との吸着挙動と比較すると、In(III)、Ga(III)および Zn(II)の吸着が始まる pH に はほとんど変化は見られなかったが、金属の吸着率は増加していた。また、pH0 におけ る In(III)、Ga(III)の吸着結果から、PPAC と比較すると、相互分離がより効率的に行える と考えられる。



Fig.6-12 Adsorption percentage of In(Ⅲ) and Ga (Ⅲ), Zn (Ⅱ) on DPAC from NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution.

#### 6.5.3 DPAC による In(III)の吸着等温線

30℃における DPAC による硝酸アンモニウム溶液中からの In(III)の吸着等温線の測定 結果を Fig.6-13、Fig.6-14 に示す。Fig.6-13 の吸着等温線を Langmuir の吸着式に基づいて Fig.6-14 にプロットし、飽和吸着量と吸着平衡定数を算出した。その結果、相関関係を 示す  $R^2$ が 0.9987 となったため、PPAC の吸着は単分子層吸着であることが明らかとなっ た。飽和吸着量は 0.71 [mmol g<sup>-1</sup>]であり、吸着平衡定数は 22.6 [dm<sup>3</sup> mmol<sup>-1</sup>]となり、官能 基導入量を増加させることによって In(III)の飽和吸着量が高くなり、さらに吸着平衡定 数は 3 倍以上になっており、PPAC よりも低濃度溶液中からでも In(III)をより効率的に吸 着できると言える。



Fig.6-13 Adsorption isotherm of indium(III) on DPAC.

Fig.6-14 Langmuir plot.

In(III)と Ga(III)混合溶液からの In(III)の分離実験の結果を Fig.6-15 に示す。フェニルホ スフィン酸の導入量を増加させることによって Ga(III)が大過剰に存在する溶液中からで も 60%近く In(III)のみを吸着し、これらの金属間の分離能を若干ではあるが PPAC より も高めることが可能となった。この結果から、PPAC の欠点であった In(III)と Ga(III)の分 離を、より少ない回数で行えることが明らかとなった。



Fig.6-15 Selective adsorption indium(III) over gallium(III) from their mixture solution.

# 6. 6 DPAC 充填カラムを用いた In(III)のパーフュージョンクロマトグラフィーによる高速回収システムの構築

#### 6.7 緒言

固定相吸着装置は、工業規模の吸着装置のなかでもっとも広く用いられている。吸着 質を含む溶液を充填層に流すと、層内の入口から吸着が進行し順次吸着平衡に達する。 吸着が起こっている部分は比較的狭い部分であり吸着帯と呼ばれる。吸着帯は流体が流 れる方向に進み、その後方に吸着平衡部分が完成する。吸着帯が出口に達すると、吸着 質が流出してくる。したがって、吸着帯層高が小さいほど効率的な吸着が可能となる。 吸着帯層高は流体の流速、入口流体の濃度等に関係がある。すなわち吸着帯層高は層内 での吸着平衡に近い条件ほど小さくなる。このためには吸着速度を高めるか、吸着帯の 進行速度を小さくすればよい。吸着帯の進行速度を小さくするには流速を小さくするか、 濃度を低くする必要がある。

通常、工業的に用いられる固定相吸着の操作条件では流体境膜内物質移動抵抗が律速 となることは少なく、全移動抵抗のたかだか 5~30%程度と推定される。この時、粒子 内拡散抵抗が大きな抵抗となっており、吸着速度の大きな妨げとなっている。しかしな がら、今回調製した DPAC は OWOC を母体としているために、大きな貫通孔によって 粒子内拡散における抵抗が減少され、吸着速度が増大すると考えられる。したがって、 DPAC 充填カラムは速い流速であっても吸着帯層高を小さくすることが可能となり、こ れまでにない迅速なクロマト分離、即ちパーフュージョンクロマトグラフィー(超高速 カラム回収法で、空間速度が約 100h<sup>-1</sup> 以上と考えられる。) への応用が期待できる。そ

こで、実際に DPAC 充填カラムを用いて希薄 な貴金属イオンを工業的に高速で吸着回収 できることを実証するため実験を行った。

#### 吸着層内濃度分布曲線



#### 6.8 実験操作

実験方法は、カラムジャケット付ガラスカラム(内径 0.5 cm、長さ 10 cm)に DPAC を約0.05 g 充填した。カラムの風袋重量および DPAC 充填カラムの重量から充填した DPAC の重量を算出し、またベッドの高さを測定した。DPAC 充填カラムの流入部とエ アー抜きを行ったデュアルポンプ(FLOM KP-12)とをテフロンチューブを用いて連結 させ、また DPAC 充填カラムの流出部にはテフロンチューブを装着した。蒸留水をゆっ くりと送液させて DPAC 充填カラム内の空気を完全に除いた。次に、別のガラスカラム (内径 5 mm、長さ 100 mm)に脱脂綿を隙間なくしっかりと充填し、負荷用のカラムを 調製した。負荷用カラムの流出口にテフロンチューブを装着し、また流入部は DPAC 充 填カラムの流出部に装着してあるテフロンチューブを装着し、また流入部は DPAC 充 填カラムの流出部に装着してあるテフロンチューブと連結させた。再び蒸留水を送液さ せて負荷用カラム内の空気を完全に除いた。カラム吸着において一定流速で溶液を流す ことが重要であるが、DPAC 充填カラムは金属イオンを吸着するに伴ってその損失水頭 が増加し、流速が変化してしまう可能性がある。そこで予め負荷用カラムにより大きな 負荷を与えることで、DPAC 充填カラムの損失水頭変化を無視でき、一定流速を保つこ とが可能となる。

初めに、流入からポンプおよび2つのカラムを通って流出するまでの時間 t<sub>0</sub>を測定した。デュアルポンプに所定の流速を入力した後、塩酸溶液を吸引チューブから一定流速 で送液し、流出する溶液をメチルオレンジ溶液に滴下していった。塩酸溶液を流し始め た時間からメチルオレンジが変色するまでの時間を測定し、その時間を t<sub>0</sub>とした。

以上の準備が整ったところでタイム分画でウエイト時間、分画量および分画本数をフ ラクションコレクターに入力した。ここで、ウエイト時間は先ほど得られた時間  $t_0$ を入 力する。25 mmol dm<sup>-3</sup>のインジウム(III)溶液を 1 mol dm<sup>-3</sup>の硝酸アンモニウム溶液で希釈 し、1 mmol dm<sup>-3</sup>の硝酸とアンモニア水で適宜 pH を調整し、インジウム(III)イオンの初 濃度を 0.35 mmol dm<sup>-3</sup>とした。インジウム(III)溶液の入ったボトルをデュアルポンプのポ ンプヘッドより上に置き、吸引チューブをインジウム(III)溶液に浸して固定した。また、 実際に送液する流速  $R_F$ は負荷等により入力した流速とは多少異なる。そこで、採取する 試験管(1~20 本程度)の風袋重量を予め測定しておく。初めに流出する溶液は、ほぼ 希薄な硝酸アンモニウム溶液であるため比重を1として、風袋重量、採取後の全試験管 重量および分画時間からそれぞれ流速を算出した。得られた流速の平均値を流速 R<sub>F</sub>とす る。

デュアルポンプおよびフラクションコレクターを同時にスタートさせ、一定温度、一 定流速でインジウム(III)溶液を DPAC 充填カラムの上から下へと送液を行った。通常、 カラム吸着は下から上へと送液を行う。しかしながら、DPAC は非常に大きな膨潤率を 示すため、ガラスビーズ等で DPAC を固定することができなかったため、今回は上から 下へと送液を行った。初濃度および流出した溶液中のインジウム(III)イオン濃度は原子 吸光光度計を用いて測定した。

Cinit	: 初期パラジウム(II)イオン濃度 [mol m <sup>-3</sup> ]
C	:流出したパラジウム(II)イオン濃度 [mol m <sup>-3</sup> ]
	:流量 [m <sup>3</sup> ]
t	:送液時間 [min]
L	: ベッドの高さ [m]
r	: ガラスカラムの内径 [m]
V <sub>ad</sub>	:吸着層の体積 [m³](=r/2×r/2×3.14×L×s)
Q	: 流速 [m <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ]
$Q_{\rm S}$	: 空間速度 [hour <sup>-1</sup> ](= <i>Q</i> ×60 / <i>V<sub>ad</sub></i> )
w	: カラムに充填した DPAC の重量 [kg]
$q_{\rm m}$	:総交換容量 [mol kg <sup>-1</sup> ]

#### 6.9 結果および考察

#### 6.9.1 吸着破過曲線に及ぼす空間速度の影響

固定相吸着においてもっとも重要となるのが、ある条件下での操作打ち切り時間(破 過時間)の決定である。そこで、各流速における DPAC 充填カラムの吸着能力について 検討するため、一定濃度のインジウム(III)溶液を一定温度および一定流速で吸着層の体積 に対して高速で送液し、連続処理試験を行った。得られた結果から破過曲線に及ぼす空 間速度の影響について検討した。

通常、水溶液からの重金属の回収において、重金属濃度が高濃度の場合は溶媒抽出等 による回収が用いられ、希薄な重金属溶液ではイオン交換樹脂等による吸着回収が行わ れる。そこで今回の実験では、濃度 0.35 mol m<sup>-3</sup>の希薄なインジウム(III)溶液を用いた。

流速①	:	$\int$ 空間速度 $Q_s$	343 hour <sup>-1</sup>	
		(W = 0.25  g)	L = 8.9  cm)	
		人分画量	15 min(分画数 1, 4, 7, 10のみを測定)	J
流速②	:	「空間速度 Qs	116 hour <sup>-1</sup>	)
		(W = 0.25  g)	L = 8.9  cm)	
		 人 分 画 量 …	20 min(分画数 1, 4, 7, 10のみを測定)	J

吸着破過曲線に及ぼす空間速度の影響を Fig.6-16 にそれぞれ示す。各空間速度における 破過点は、

 $Q_{\rm S} = 343 \text{ hour}^{-1} のとき V/V_{\rm ad} = 430$ 

 $Q_{\rm S} = 116 \text{ hour}^{-1} のとき V/V_{\rm ad} = 780$ 

であった。結果より、 $Q_s = 343 \text{ hour}^{-1}$ と超高速な流速の場合は吸着層体積の約 430 倍のインジウム(III)溶液を破過することなく処理可能であり、更に  $Q_s = 116 \text{ hour}^{-1}$ では約 780 倍と多量なインジウム(III)溶液の処理が可能であった。また、空間速度が減少するに伴って傾斜の急な破過曲線が得られた。通常、固定相吸着における空間速度は 10 hour<sup>-1</sup>程度で

行われることが多い。これと比較すると DPAC 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。したがって、DPAC はパーフュージョンクロマトグラフィー用の吸着 剤としての利用が可能であった。



Fig.6-16 Breakthrough curve for adsorption of indium(III) on DPAC at different space velocity.

各空間速度において*V*に対して*C*<sub>init</sub>-*C*をプロットしたグラフ(**Fig.6-17**)から図上積分に より総吸着量 [mol]を求め、その値を DPAC 重量 w [mg]で割ることによって総交換容量 を導出した。各空間速度で送液した時の DPAC 充填カラムによるインジウム(III)の総交 換容量  $q_m$  [mmol g<sup>-1</sup>]をそれぞれ以下に示す。

 $Q_{\rm S}$  =343 hour<sup>-1</sup> のとき  $q_{\rm m}$  = 0.35 mmol g<sup>-1</sup>

 $Q_{\rm S} = 116 \text{ hour}^{-1} のとき q_{\rm m} = 0.45 \text{ mmol g}^{-1}$ 

前述のバッチ法を用いた吸着等温線により求めたインジウム(III)の飽和吸着量は 0.71 mmol g<sup>-1</sup> であった。これと比較すると DPAC 充填カラムによる総交換容量は  $Q_s$  =343 hour<sup>-1</sup>のとき飽和吸着量の 50%程度であり、また、 $Q_s$  =116 hour<sup>-1</sup>のとき飽和吸着量の 60% 程度約 40~50%の減少が確認された。



Fig.6 -17 Plots of (C<sub>ini</sub>-C) versus V.

#### 6.9.2 In(III)で飽和された DPAC 充填カラムからの In(III)の濃縮・回収

脱離溶液として 1.0 mol dm<sup>-3</sup> の塩酸を用いた。吸着後の DPAC 充填カラムに蒸留水を 送液して洗浄し、またシンプルモード(タイム分画)でウエイト時間、分画量および分 画本数をフラクションコレクターに入力した。デュアルポンプおよびフラクションコレ クターを同時にスタートさせ、一定流速で塩酸を送液した。採取した脱離溶液中のイン ジウム(III)イオン濃度は原子吸光光度計を用いて測定した。

流速 : 
$$(W = 0.25 \text{ g}, L = 8.9 \text{ cm})$$
  
分画量 ... 3 min (分画数 1, 2, 3, 4...と順に全て測定)   

結果を Fig.6-18 に示す。1.0 mol dm<sup>-3</sup>の塩酸を用いた場合、 $Q_s=103$  hour<sup>-1</sup>の時、イン ジウム(III)溶液を約 93 倍に濃縮可能であり、非常に高い濃縮が可能であった。吸着と脱 離の物質収支から脱離率を算出したところ、77%であり、完全な脱離は不可能であった。 バッチ法を用いた未飽和状態 DPAC からのインジウム(III)の脱離率も 80%程度であった ために、1 mol dm<sup>-3</sup>の塩酸を脱離溶液として用いたことを考えると妥当な値であると考 えられる。



# 6.10 <u>キトサンを出発原料(OWOC)とした</u>ホスフィン酸固定化キトサン誘導体 (PHAC)による吸着特性

<u>6.10.1</u> PHAC による In(III)および Ga(III)の吸着平衡到達時間

In(III)と Ga(III)の吸着平衡時間の測定結果を Fig.6-19 に示す。グラフより In(III)の吸着 平衡時間は1時間、Ga(III)は30 秒ということが明らかとなった。



Fig.6-19 Effect of contact time on adsorption percentage of metal ions (pH=3).

<u>6.10.2</u> PHAC による硝酸アンモニウム溶液からの金属イオンの吸着に及ぼす pH の影響

PHAC による硝酸アンモニウム溶液からの金属イオンの吸着結果を Fig.6-20 に示す。 PHAC は回収の目的としている In(III)と Ga(III)に対して吸着量を示し、架橋キトサン (CLAC)よりも低 pH 領域で吸着された。この結果からもキトサンへホスフィン酸が導入 されていることがわかる。結果から亜鉛製錬残渣からの In(III)、あるいは Ga(III)の分離 ができると考えられる。しかし、In(III)と Ga(III)間の分離はこれまで困難とされており、 PHAC で In(III)と Ga(III)の混合溶液からの吸着実験を行った際、どちらかが吸着を阻害 しないかについて検討した。



Fig.6-20 Adsorption percentage of various metal ions on PHAC from NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution.

<u>6.10.3 PHAC による硫酸アンモニウム溶液からの各金属イオンの吸着に及ぼす</u> pHの影響

PHAC による硫酸アンモニウム溶液からの In(III)および Ga(III)と Zn(II)の吸着結果を Fig.6-21 に示す。この結果と硝酸アンモニウム溶液からの吸着実験結果と比較すると In(III)と Ga(III)の吸着率は明らかに低下しており、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンの影響によるものと考え られる。さらに Zn(II)はほとんど吸着されておらず、硫酸アンモニウム溶液からは In(III)、 Ga(III)/Zn(II)の分離が容易であると考えられる。



Fig.6-21 Adsorption percentage of various metal ions on PHAC from (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

#### <u>6.10.4</u> PHAC による In(III)および Ga(III)の吸着等温線

PHAC による In(III)の pH= 3 のときの吸着等温線を Fig.6-23 および Fig.6-24 に示す。 飽和吸着量は 0.707 [mmol g<sup>-1</sup>]であり、吸着平衡定数は 13.1 [dm<sup>3</sup> mmol<sup>-1</sup>]であった。また、 PHAC による Ga(III)の吸着等温線を Fig.6-24 および Fig.6-25 に示す。飽和吸着量は 0.497 [mmol g<sup>-1</sup>]であり、吸着平衡定数は 36.9 [dm<sup>3</sup> mmol<sup>-1</sup>]となった。In(III)および Ga(III)ともに、 最大吸着を示すと思われる pH である領域では金属イオン濃度が高濃度になると沈殿を 生じるため、低 pH で行なった。



Fig.6-22 Adsoption isotherm of In(III) from 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution at 303K.



Fig.6-24Adsorption isotherm of Ge(III)from 1M NH4NO3 solution at 303K.



Fig.6-23 Lngmuir plot.



Fig.6-25 Langmuir plot.

6.10.5 PHAC による In(Ⅲ)と Ge(Ⅲ)の混合溶液からの吸着におよぼす pHの影響

1.0 mmol dm<sup>-3</sup>の硝酸とアンモニア水で適宜pHを調整した1.0mmol dm<sup>-3</sup>の金属溶液15.0 cm<sup>3</sup>に、吸着剤 PHAC を 0.050 g 加え、30.0℃の恒温槽を用いて 120 rpm で 24 時間振とうした。その後、溶液をろ過し、平衡 pH を測定後、吸着平衡前後の金属イオン濃度は原子吸光光度計または ICP 発光分析装置を用いて測定した。

PHAC による硝酸アンモニウム溶液からの各重金属イオンの吸着結果を Fig.6-26 に示 す。pH0.5 で最大 71.9%の吸着率の差が生じ、pH-0.1 から 1 の範囲では In(III)と Ga(III) の分離が可能であることが明らかとなった。



Fig.6-26 Selective adsorption of In(III) and Ga(III) from their mixture solution.

#### <u>6.10.6</u> PHAC による In(III)、Ga(III) および Zn(II)の相互分離

pH3 のときの In(III)と Zn (II)混合溶液からの In(III)の分離実験の結果を Fig.6-27 に、 Ga(III)と Zn (II)混合溶液からの Ga(III)の分離実験の結果を Fig.6-28 に示す。亜鉛(II)が大 過剰に存在する溶液中からでも1回の吸着で In(III)と Ga(III)を 100%吸着できることが明 らかとなった。



Fig.6-27 Selective adsorption of In(III) over Zn(II) from their mixture solution



Fig.6-28 Selective adsorption of Ga(III) over Zn(II) from their mixture solution.

## <u>6.10.7</u> In(III)を吸着した PHAC からの In(III)の脱離

**Table 6-2** に、各脱離溶液における In(III)の脱離率を示す。1 N の塩酸で 89.3%の高い脱 離率が見られた。このことから、1 N の塩酸で In(III)の脱離が可能であると考えられる。 よって、PHAC の再生および In(III)の回収は可能であると考えられる。

 Table 6-2
 Chemicals for desorption percentage of indium(II)

Stripping chemical	<b>Desorption percentage</b>
0.1 mol dm <sup>-3</sup> Hydrochloric acid	84.4%
1.0 mol dm <sup>-3</sup> Hydrochloric acid	89.3%
5.0 mol dm <sup>-3</sup> Hydrochloric acid	72.4%
1.0 mol dm <sup>-3</sup> Acetic acid	71.6%
1.0 mol dm <sup>-3</sup> Phosphoric acid	88.4%

# 第7章 パーフュージョンクロマトグラフィーの実用化を目指した超多孔性8-キノリノ ールキトサン誘導体(QNOC)によるレアメタルおよび貴金属の吸着特性とカラム分離

#### 7.1 緒言

本章では、前述した OWOC に貴金属に対する親和性を付与するために、8-キノリノ ールを固定化したキトサン誘導体(QNOC)を調製し、バッチ法およびカラム操作により超 多孔性キトサンの有効性について報告する。

#### 7.2 QNOCによる硝酸アンモニウム溶液からの金属イオンの吸着特性

#### 7.2.1 硝酸アンモニウム溶液からの金属イオンの吸着選択性

QNOC による硝酸アンモニウム溶液からの金属イオンの吸着実験結果を Fig.7-1 に示 す。明らかに pH が高くなるにつれてほとんどの金属イオンの吸着率の増加がみられ、 陽イオン交換反応を伴ったキレート形成反応によって吸着されていると思われる。官能 基にフェノール性の水酸基を持つ QNOC の In (III)および Ga (III)の吸着挙動は、CLAC と は異なり、CLAC よりも低 pH 側より吸着され始めた。QNOC における Ga (III)の吸着は、  $pH_{eq}=0.53$  で 45%を示しているが、In (III)は 1%以下の吸着しか示さなかった。このこと から、 $pH_{eq}=0.53$  以下であれば、In (III)と Ga (III)が同時に存在する溶液中から Ga (III)の み選択的に吸着することが可能であることが示唆される。



Fig. 7-1 Adsorption selectivity of metal ions on QNOC from 1N NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution.

7.2.2 In(III)および Ga(III)を同時に吸着した QNOC からの In(III)および Ga(III)の 脱離

In (III)および Ga (III)の各 pH における吸着結果を Fig. 7-2 に示す。pH=0.50 以下であれ ば、In (III)と Ga (III)が同時に存在する溶液中から Ga (III)のみ選択的に吸着することが可 能であることと示唆される。より効率的に分離・精製を行うためには吸着による分離を 行い、かつ脱離によっても分離できれば、より高効率なプロセスを構築することが可能 であると考えられる。



Fig. 7-2 Adsorption selectivity of In and Ga on QNOC from 1N NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution.

また、脱離実験の結果を Table 7-1 に示す。これより、1 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸を用いることで In (III)および Ga (III)は高い脱離率を示し、吸着材の再利用が可能であることが示唆された。 さらに脱離剤として水酸化ナトリウムを用いると Ga (III)のみ高い脱離率で脱離した。 In (III)および Ga (III)の吸着挙動は非常に似ているにかかわらず、脱離剤の違いによって脱 離率が著しく異なる結果を示した理由は、Ga (III)が両性金属でありアルカリ性領域で水 酸化物として溶解することが原因であり、一方、対照的に In (III)は酸性溶液にしか溶解 しないと思われる。これらの結果から脱離による In (III)および Ga (III)の選択的な分離が 可能であると判断できる。

Metal	Stripping chemical	Desorption percentage
Ga (III)	1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	95.1%
	1 mol dm <sup>-3</sup> HCl	93.6%
	1 mol dm <sup>-3</sup> NaCl	0%
In (III)	1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	0%
	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	95.0%
	1 mol dm <sup>-3</sup> NaCl	0%

 Table 7-1
 Chemicals for desorption and desorption percentage of In and Ga.

7.2.3 QNOC による ITO エッジング液からの In(III)および Ga(III)の分離・回収

液晶パネルに用いられている ITO 透明電極製造時に廃ターゲット材の回収、再利用は 進められているが、透明電極やその作製時に排出されるエッチング廃液等に含まれてい るインジウムのリサイクルは、現状では殆ど行われていない。ITO エッチング液には主 に塩酸系とシュウ酸系の2種類があるが、現在ではシュウ酸系が一般的になっている。 そこで、キトサン誘導体(CLAC および QNOC)によるシュウ酸溶液からのインジウム の吸着特性について検討した。Fig.7-3に CLAC、Fig. 7-4に QNOC による各金属イオン の吸着率に及ぼすシュウ酸濃度の影響を示す。いずれの金属イオンもシュウ酸濃度が上 昇するとともに吸着率が減少していることがわかる。これはシュウ酸が金属イオンと錯 体を形成するために樹脂との吸着が阻害されていると思われる。また、実際の廃液のシ ュウ酸濃度は5 wt%(≒0.58 mol dm<sup>-3</sup>)であり、この濃度での QNOC による In(III)の吸着 率は約94%と高い吸着率を示している。したがって、QNOC は ITO のエッジング廃液で あるシュウ酸溶液からの In(III)の吸着材として有効であると考えられる。



Fig.7-3 Adsorption percentage of In(III) on CLAC from various concentration of oxalic acid solution.

Fig.7-4AdsorptionpercentageofIn(III)onQNOCfromvariousconcentration of oxalic acid solution.

#### 7.3 QNOCによる塩酸溶液からの金属イオンの吸着特性

#### <u>7.3.1</u> QNOC による Pd (II)の平衡到達時間

Pd (II)の平衡到達時間の結果を Fig.7-5 に示す。QNOC による Pd(II)の吸着は、約4時間で平衡に達した。これより、QNOC による貴金属の吸着は、一般的なイオン交換樹脂の比べて迅速に平衡に達することが確認された。また、結果より4時間で平衡に達したため、今後の吸着実験の振とう時間は24時間と決定した。



# Fig. 7-5 Effect of contact time on the adsorption percentage of Pd(II) on from 0.1 mol dm<sup>-3</sup> HCl solution.

#### 7.3.2 QNOCによる塩酸溶液からの金属イオンの吸着選択性

QNOC による金属イオンの吸着率に及ぼす塩酸濃度の影響を Fig.7-6 に示す。この結果 より、In(III)、Ga(III)、Cu(II)、Ni(II)および Fe(III)はどの金属も塩酸濃度が1 mol dm<sup>-3</sup> 以下の低塩酸濃度領域でのみ吸着し、高塩酸濃度領域では全く吸着されなかったのに対 し、貴金属である Pd(II)、Au(III)、Pt(IV)は低塩酸濃度領域で高い吸着率を示した。また Rh(III)は低い吸着率ではあるが全領域で吸着を示した。

Ga(III)、In(III)および Fe(III)が高塩酸濃度領域で吸着されなかったのは、塩化物イオン

存在下でそれぞれの化学種のほとんどがアニオンとして存在していないこと、また吸着 材のキノリン環のフェノール OH が解離できないこと、およびキノリン環の窒素原子に 塩酸が吸着して金属イオンの吸着を阻害していることが考えられる。



Fig. 7-6 Adsorption percentage of various metal ions on QNOC from various HCl concentrations.

### 7.3.3 QNOC による Pd (II)および Cu(II)の吸着等温線

QNOC の塩酸濃度 0.05 mol dm<sup>-3</sup>における Pd(II)および Cu(II)の吸着等温線を Fig.7-7 に、 Langmuir プロットを Fig. 7-8 に示す 303 K、0.1 mol dm<sup>-3</sup> および 0.05 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸溶液に おける QNOC の Pd (II)と Cu(II)の飽和吸着量および吸着平衡定数を Table 7-2 に示す。求 めた飽和吸着量と吸着平衡定数を Langmuir の式に代入し、得られた理論線を Fig. 7-7 に 実線で示した。実験点と理論線がほぼ一致したため、Pd(II)および Cu(II)の吸着は Langmuir 型であるといえる。



Fig. 7-7 Adsorption isotherms of Pd(II) and Cu(II) from 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution at 303K.

Fig. 7-8 Langmuir plot.

Table 7-2 Adsorption capacities and adsorption equilibriumconstants of Cu(II) and Pd(II) on QNOC.

	$q_{max} [mol Kg^{-1}]$	$K [m^3 mol^1]$
Cu(II)	0.58	12.7
Pd(II)	2.58	7.30

# <u>7.3.4</u> QNOC からの Pd(II)、Au(III)および Pt(IV)の脱離

現在、工業的には貴金属吸着後のイオン交換樹脂を焼却することによって最終的に貴 金属を回収・生成する過程が主な方法となっている。しかしながら、コスト面などから 考えても、一度使用した樹脂から温和な条件で貴金属を脱離し、樹脂を再生し繰り返し 使用することが望ましい。そこで、Pd(II)、Au(III)および Pt(IV)を吸着した QNOC からの 金属脱離液の検討および樹脂の再生を試みた。

結果を Fig. 7-9 および Table 7-3 に示す。これより、Pd(II)、Au(III)および Pt(IV)すべて

において、脱離液にチオ尿素+HCl 溶液を用いることにより、高い脱離率が達成された ことがわかった。Pt(IV)脱離後に、Au(III)、Pd(II)の順で脱離することにより今まで困難 であった貴金属間で分離が可能であることが示唆された。



Fig. 7-9 Desorption percentage of various metal ions on QNOC from various stripping solution.

Metal	Stripping chemical	Desorption percentage
Pd (II)	1 mol dm <sup>-3</sup> ammonia (aq)	1.1%
	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$	3.6%
	3 mol dm <sup>-3</sup> NaCl	0.0%
	$3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	100.0%
	$1 \text{ mol dm}^{-3}$ thiourea	97.3%
	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ thiourea +HCl}$	96%
Au (III)	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ammonia (aq)}$	0.0%
	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$	1.1%
$3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$		61.1%
	$3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	70.6%
	$1 \text{ mol dm}^{-3}$ thiourea	61.8%
	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ thiourea +HCl}$	100.0%
Pt(IV)	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ammonia (aq)}$	43.2%
	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$	59.2%
$3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$		50.0%
	$3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	71.9%
	$1 \text{ mol dm}^{-3}$ thiourea	100.0%
	1 mol dm <sup>-3</sup> thiourea +HCl	100.0%

Table 7-3Chemicals for desorption and desorption percentage of variousprecious metals.

#### 7.3.5 Pd(II)の吸着/脱着繰り返し実験の耐久性評価

Pd(II)のの吸着/脱着繰り返し実験における耐久性の実験を行った。その結果を Fig. 7-10 および Table 7-4 に示す。結果より 4 回目の脱離率が 90%と若干低い値を示したが、 5 回目は 100%の脱離率を示したことから、吸着材破壊による脱離率の低下ではないと考 えられる。またここには記載していないが、さらに繰り返し 6、7 回目と試験を行ったが、 脱離率は 95%以上と高い脱離率を示したことからも、Pd(II)の吸着/脱着における耐久性 は非常に高いことが示唆された。



Fig. 7-10 Adsorption/desorption percentage of Pd(II) on QNOC on recycle experiments.

Table 7-4Adsorption/desorption percentage of Pd(II) on QNOC on recycleexperiment.

Metal	Ads/Des cycle	Adsorption percentage	Desorption percentage
Pd(II)	1	99.8%	92.8%
	2	99.9%	99.0%
	3	99.9%	100.0%
	4	99.9%	90.7%
	5	100.0%	99.7%

#### 7. 4 QNOC による塩酸溶液からの Pd(I)の吸着機構の解明

#### 7.5 緒言

金属イオンの分離・回収や濃縮を固定相吸着で工業的に行う際に吸着床(カラム充填 材)の反応の形式や吸着容量および吸着速度(拡散や移動過程)を知ることは非常に重 要であり、これらを考慮した解析が必要である。

本章では、QNOC の貫通孔および超多孔性を定量的に評価するために、吸着速度を測定 し、吸着機構の解明を検討した。塩酸溶液中には水素イオンと塩化物イオンが存在する ため、それぞれのイオン種がパラジウム(II)の吸着速度に及ぼす影響について調べた。

等温条件下における多孔性吸着材への吸着過程は、Fig. 7-11に示すような3つの素過 程に分けて考えることができる。過程①は流体境膜と呼ばれる粒子表面外に付着した薄 い流体の層を通しての分子拡散と考えられる。過程②は拡散が主体であり、細孔内の気 相での拡散(細孔拡散)と細孔の壁に吸着された分子が吸着された状態のままで壁の表 面を拡散する表面拡散とがある。過程③は細孔内の吸着サイトへの吸着である。

吸着速度はこれらの3つの吸着過程における各吸着速度によって支配される。

①吸着材粒子の表面における流体境膜内の物質移動速度

②粒子内の拡散速度

③粒子内の細孔表面への吸着速度

これらのうち、律速段階の速度が全体の見かけの速度となり、定常状態においては各 段階ともその見かけの速度で進行する。従って吸着速度の解析を行う際、その律速段階 を明らかにする必要がある。

通常、細孔を有する多孔性吸着材による吸着速度は、粒子内拡散による抵抗が大きい ため粒子内拡散速度が律速となる。この場合、粒子内拡散による抵抗によって吸着速度 が減少していることになる。一方、今回創製したQNOCは微細な孔を多量に有する多孔 性微粒子であることが確認された。まず、パラジウム(II)の吸着平衡到達時間を測定し たところ、約2時間という迅速な速度で平衡に達した。そこでQNOCによるPd(II)の吸 着速度実験を行い、その吸着速度の解析を行った。



Fig. 7-11Adsorption process of palladium(II) with porous adsorbent under isothermal condition.

### 7.6 実験操作

303 K 恒温槽中で 200 ml トールビーカーに QNOC 0.1 g を加え、各種塩酸溶液 2 ml を 添加して吸着材に塩酸溶液を含浸させた。パラジウム(II)の塩化物塩を各種塩酸溶液 に溶解し、パラジウム(II)の初濃度を 0.25 mmol dm<sup>-3</sup>とした。パラジウム(II)溶液 100 ml の温度を 303 K とした後、トールビーカーへ加えて撹拌翼を用いて一定回転数で 撹拌した。パラジウム(II)溶液を加えた時間を反応開始(t=0)とし、一定時間ごとに 溶液 1 ml を採取した。この際、この反応実験は濃度一定条件を保った状態で行ってい るため、採取した量だけ初濃度のパラジウム(II)溶液を添加して行った。初濃度およ び採取した溶液中のパラジウム(II)濃度は ICP発光分析装置(SHIMADZU ICPS=7000) を用いて測定した。パラジウム(II)濃度の測定において、ナトリウムイオンによる干 渉を防ぐためにマトリックスマッチングにより検量線を作成した。QNOC によるパラジ ウム(II)の吸着量は物質収支により求めた(*C*<sub>int</sub>-*C*<sub>t</sub> [mM])。なお、吸着速度を評価す るため、擬一次速度式により初速度の擬一次速度定数 *k*<sub>1</sub>を導出した。擬 1 次速度式を 以下に示す。

 $\ln(C_t/C_{\rm init}) = -k_1 t$ 

 $C_t$ :時間 t での金属イオン濃度 [mmol dm<sup>-3</sup>] C<sub>init</sub>:初期金属イオン濃度 [mmol dm<sup>-3</sup>]  $k_1$ :擬一次速度定数 [sec<sup>-1</sup>] :時間 [sec]

#### 7.7 結果および考察

#### 7.7.1 QNOC による Pd(Ⅱ)の吸着速度に及ぼす塩化物イオン濃度の影響

水素イオン濃度を一定にしたときの吸着速度に及ぼす塩化物イオン濃度の影響について検討した。塩化物イオン濃度は、3 mol dm<sup>-3</sup> HCl 溶液を所定の水素イオン濃度となるように加え、そこに 3 mol dm<sup>-3</sup> NaCl 溶液を加えることによって調製した。水相はパラジウム(II)を含む各種塩酸溶液 102 ml を用いた。水素イオン濃度は 0.05 mol dm<sup>-3</sup> に固定し、塩化物イオン濃度を 0.01 から 3 mol dm<sup>-3</sup>に変化させた。パラジウム(II)イ オン濃度は 0.25 mmol dm<sup>-3</sup>に固定し、QNOC を 0.1 g 加え、回転数を 300 rpm、温度を 303 K に固定した。

Fig.7-12 に、各種塩化物イオン濃度におけるパラジウム(II) 吸着量の経時変化を示 す。結果より、低塩化物イオン濃度における吸着速度は非常に迅速であり、20 分程度 で平衡に達した。一般的にパラジウム(II)の吸着速度は遅いと言われるが、QNOC は 高速でパラジウム(II)を吸着可能であることが分かった。各塩化物イオン濃度におけ る初速度より、擬一次式にしたがってそれぞれプロットした結果を Fig.7-13 に示す。得 られた直線の傾きから、擬一次速度定数をそれぞれ導出した。Fig.7-14 に、擬一次速度 定数に及ぼす塩化物イオン濃度の影響を示す。塩化物イオン濃度領域においては、塩化 物イオン濃度の増加に伴って擬一次速度定数は減少した。その減少から傾き-0.8の直線 が得られたことから、初速度における擬一次速度定数は、塩化物イオン濃度に対して-0.8 次に依存することが明らかとなった。



Fig.7-12 Effect of concentration of chloride ion on the time variation of the amount of palladium(II) adsorbed on QNOC.



Fig.7-13 Plots of  $ln(C_t/C_{init})$  versus *t*.



Fig.7-14 Effect of concentration of chloride ion on pseudo-first-order rate constant of palladium(II) on QNOC.
#### <u>7.7.2</u> QNOC による Pd(II)の吸着速度に及ぼす水素イオン濃度の影響

水素イオン濃度は、3 mol dm<sup>-3</sup>塩酸溶液と3 mol dm<sup>-3</sup>塩化ナトリウム溶液を混合す ることによって調製した。パラジウム(II)イオンを0.25 mmol dm<sup>-3</sup>含む各種塩酸溶液 を102 ml とし、水素イオン濃度を0.1 から1 mol dm<sup>-3</sup>に変化させ、塩化物イオン濃度を 3 mol dm<sup>-3</sup>に固定した。QNOC を 0.1 g入れ、回転数を300 rpm に、温度は303 K に固 定した。水素イオン濃度における初速度より、擬一次式にしたがってそれぞれプロット した結果をFig.7-15 に示す。得られた直線の傾きから、擬一次速度定数をそれぞれ導出 し、その結果をFig.7-16 に示した。



Fig.7-15. Plots of  $ln(C_t/C_{init})$  versus *t*.

QNOC によるパラジウム(II)の吸着速度において、水素イオンは関与しないことが明らかとなった。



Fig.7-16 Effect of concentration of hydrogen ion on pseudo-first-order rate constant of palladium(II) on QNOC. ([Cl<sup>-</sup>]=3mol dm<sup>-3</sup>)

#### <u>7.7.3</u> QNOC による Pd(II)の吸着速度に及ぼす撹拌速度の影響

吸着剤粒子の表面における流体境膜抵抗を、撹拌速度を増加させることによってより 小さくすることができる。したがって、流体境膜内の物質移動速度が律速段階である場 合、撹拌速度の増加に伴って吸着速度が増加することになる。そこで、流体境膜内の物 質移動速度について検討するため、低塩酸濃度および高塩酸濃度領域における撹拌速度 の影響についてそれぞれ検討した。

塩酸濃度を 0.05 mol dm<sup>-3</sup>に固定したパラジウム(II) イオンを 0.25 m mol dm<sup>-3</sup>含む各 種塩酸溶液 102 ml に、QNOC を 0.1 g 加え、回転数は 150~500 rpm、温度は 303 K に 固定して実験を行った。また、塩酸濃度を 3mol dm<sup>-3</sup>に固定して同様の実験をおこなっ た。 擬一次速度定数に及ぼす撹拌速度の影響を Fig.7-17 に示す。擬一次速度定数に及ぼす 撹拌速度の影響はほとんど確認されなかった。



Fig.7-17 Effect of stirring speed on pseudo-first-order rate constant of palladium(II) on QNOC.

#### <u>7.7.4.</u> QNOC による Pd(II)の吸着速度機構の解明

以上の結果より、ここでは塩酸溶液からの QNOC によるパラジウム(II)の吸着は反応律速であると仮定した。

(1) 反応速度式

吸着反応の律速段階を以下のように考えた。

$$\overline{HR} + H^{+} + Cl^{-} \leftrightarrow \overline{H_2RCl} : K$$

$$PdCl_3(H_2O)^{-} + \overline{H_2RCl} \xrightarrow{k_{\rm R}} \overline{H_2RPdCl_3} + Cl^{-} + H_2O$$

ここで、 $k_{\rm R}$ は真の反応速度定数 [sec<sup>-1</sup>]である。上記式より、吸着速度式は以下のように 表すことが出来る。

$$R_{0} = k_{\rm R} C_{\rm Pd_{i}} \alpha_{3} \frac{C_{\overline{HR}} K \left[ H^{+} \right] \left[ Cl^{-} \right]}{1 + K \left[ H^{+} \right] \left[ Cl^{-} \right]}$$
(7)

ここで、 $C_{Pdi}$ は吸着材表面上のパラジウム(II)濃度 [mol dm<sup>-3</sup>]であり、 $\alpha_3$ は PdCl<sub>3</sub>の存在分率を示す。式(7)に基づいて、非線形最小二乗法により反応速度定数などの最適値を求めたところ、 $k_R=0.124$  [sec<sup>-1</sup>]が得られた。QNOC の貫通孔のために細孔表面への吸着反応が非常に迅速であるため吸着反応が律速になると考えられる。

(2) パラジウムの吸着機構

以上の結果より、大きな貫通孔の有する特異的な性質が吸着速度の測定より明らかと なった。これは大きな孔が有効的に働いていることを定量的に説明したことになる。ま た、大きな貫通孔を有する QNOC は粒子内拡散抵抗の減少および迅速な吸着反応によ って速い吸着速度を示すことが確認されこれまでにない迅速なクロマト分離(パーフュ ージョンクロマトグラフィー)への応用が期待できる。

# 7.8 QNOC 充填カラムを用いた Pd(II)のパーフュージョンクロマトグラフィーによる高速回収システムの構築

#### 7.9 緒言

固定相吸着装置は、工業規模の吸着装置のなかでもっとも広く用いられている。吸着 質を含む溶液を充填層に流すと、層内の入口から吸着が進行し順次吸着平衡に達する。 吸着が起こっている部分は比較的狭い部分であり吸着帯と呼ばれる。吸着帯は流体が流 れる方向に進み、その後方に吸着平衡部分が完成する。吸着帯が出口に達すると、吸着 質が流出してくる。したがって、吸着帯層高が小さいほど効率的な吸着が可能となる。 吸着帯層高は流体の流速、入口流体の濃度等に関係がある。すなわち吸着帯層高は層内 での吸着平衡に近い条件ほど小さくなる。このためには吸着速度を高めるか、吸着帯の 進行速度を小さくすればよい。吸着帯の進行速度を小さくするには流速を小さくするか、 濃度を低くする必要がある。

通常、工業的に用いられる固定相吸着の操作条件では流体境膜内物質移動抵抗が律速 となることは少なく、全移動抵抗のたかだか 5~30%程度と推定される。この時、粒子 内拡散抵抗が大きな抵抗となっており、吸着速度の大きな妨げとなっている。しかしな がら、今回調製した QNOC は OWOC を母体としているために、大きな貫通孔によって 粒子内拡散における抵抗が減少され、吸着速度が増大すると考えられる。したがって、 QNOC 充填カラムは速い流速であっても吸着帯層高を小さくすることが可能となり、こ れまでにない迅速なクロマト分離、即ちパーフュージョンクロマトグラフィー(超高速

カラム回収法で、空間速度が約 100h<sup>-1</sup>以上 と考えられる。)への応用が期待できる。そ こで、実際に QNOC 充填カラムを用いて希 薄な貴金属イオンを工業的に高速で吸着回 収できることを実証するため実験を行った。

#### 吸着層内濃度分布曲線



#### 7.10 実験操作

実験方法は、カラムジャケット付ガラスカラム(内径 0.3cm、長さ 10 cm)に QNOC を 約 0.08 g 充填した。カラムの風袋重量および QNOC 充填カラムの重量から充填した QNOC の重量を算出し、またベッドの高さを測定した。QNOC 充填カラムの流入部とエ アー抜きを行ったデュアルポンプ (FLOM KP-12) とをテフロンチューブを用いて連結 させ、また QNOC 充填カラムの流出部にはテフロンチューブを装着した。蒸留水をゆっ くりと送液させて QNOC 充填カラム内の空気を完全に除いた。次に、別のガラスカラム (内径 5 mm、長さ 100 mm) に脱脂綿を隙間なくしっかりと充填し、負荷用のカラムを 調製した。負荷用カラムの流出ロにテフロンチューブを装着し、また流入部は QNOC 充 填カラムの流出部に装着してあるテフロンチューブを装着し、また流入部は QNOC 充 填カラムの流出部に装着してあるテフロンチューブと連結させた。再び蒸留水を送液さ せて負荷用カラム内の空気を完全に除いた。カラム吸着において一定流速で溶液を流す ことが重要であるが、QNOC 充填カラムは金属イオンを吸着するに伴ってその損失水頭 が増加し、流速が変化してしまう可能性がある。そこで予め負荷用カラムにより大きな 負荷を与えることで、QNOC 充填カラムの損失水頭変化を無視でき、一定流速を保つこ とが可能となる。

初めに、流入からポンプおよび2つのカラムを通って流出するまでの時間 t<sub>0</sub>を測定した。デュアルポンプに所定の流速を入力した後、塩酸溶液を吸引チューブから一定流速で送液し、流出する溶液をメチルオレンジ溶液に滴下していった。塩酸溶液を流し始めた時間からメチルオレンジが変色するまでの時間を測定し、その時間を t<sub>0</sub>とした。

以上の準備が整ったところでタイム分画でウエイト時間、分画量および分画本数をフ ラクションコレクターに入力した。ここで、ウエイト時間は先ほど得られた時間 toを入 力する。0.1 mmol dm<sup>-3</sup>の Pd(II)イオンを 0.1 mol dm<sup>-3</sup>の塩酸溶液で希釈した。Pd(II)溶液 の入ったボトルをデュアルポンプのポンプヘッドより上に置き、吸引チューブを Pd(II) 溶液に浸して固定した。また、実際に送液する流速 R<sub>F</sub>は負荷等により入力した流速とは 多少異なる。そこで、採取する試験管 (1~20 本程度)の風袋重量を予め測定しておく。 初めに流出する溶液は、ほぼ希薄な硝酸アンモニウム溶液であるため比重を1として、 風袋重量、採取後の全試験管重量および分画時間からそれぞれ流速を算出した。得られた流速の平均値を流速 *R<sub>F</sub>*とする。

デュアルポンプおよびフラクションコレクターを同時にスタートさせ、一定温度、一 定流速で Pd(II)溶液を QNOC 充填カラムの上から下へと送液を行った。通常、カラム吸 着は下から上へと送液を行う。しかしながら、QNOC は非常に大きな膨潤率を示すため、 ガラスビーズ等で QNOC を固定することができなかったため、今回は上から下へと送液 を行った。初濃度および流出した溶液中の Pd(II)イオン濃度は原子吸光光度計を用いて 測定した。

$C_{\text{init}}$	: 初期パラジウム(II)イオン濃度 [mol m <sup>-3</sup> ]
C	:流出したパラジウム (II) イオン濃度 [mol m <sup>-3</sup> ]
V	:流量 [m <sup>3</sup> ]
t	:送液時間 [min]
L	: ベッドの高さ [m]
r	: ガラスカラムの内径 [m]
$V_{\rm ad}$	:吸着層の体積 [m³](=r/2×r/2×3.14×L×s)
Q	: 流速 [m <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ]
$Q_{\rm S}$	:空間速度 [hour <sup>-1</sup> ](=Q×60/V <sub>ad</sub> )
w	: カラムに充填した QNOC の重量 [kg]
$q_{ m m}$	:総交換容量 [mol kg <sup>-1</sup> ]

#### 7.11 結果および考察

#### 7.11.1 吸着破過曲線に及ぼす空間速度の影響

固定相吸着においてもっとも重要となるのが、ある条件下での操作打ち切り時間(破 過時間)の決定である。そこで、各流速における QNOC 充填カラムの吸着能力について 検討するため、一定濃度の Pd(II)溶液を一定温度および一定流速で吸着層の体積に対して 高速で送液し、連続処理試験を行った。得られた結果から破過曲線に及ぼす空間速度の 影響について検討した。

通常、水溶液からの貴金属の回収において、貴金属濃度が高濃度の場合は溶媒抽出等 による回収が用いられ、希薄な貴金属溶液ではイオン交換樹脂等による吸着回収が行わ れる。そこで今回の実験では、濃度 0.1mol m<sup>-3</sup>の希薄な Pd(II)溶液を用いた。

流速①	:		)
		$(W = 0.08 \text{ g}, L = 3.5 \text{ cm}, Q = 1.9 \text{ ml min}^{-1})$	
		く 分画量 5 min (分画数 1, 6, 11, 16のみを測定)	J
流速②	:		)
		$(W = 0.08 \text{ g}, L = 3.5 \text{ cm}, Q = 0.96 \text{ ml min}^{-1})$	
		く 分画量 5 min (分画数 1, 6, 11, 16のみを測定)	J
流速③	:		
		$(W = 0.08 \text{ g}, L = 3.5 \text{ cm}, Q = 0.47 \text{ml min}^{-1})$	
		く分画量 5 min (分画数 1, 6, 11, 16のみを測定)	J
流速④	:		)
		$(W = 0.08 \text{ g}, L = 3.5 \text{ cm}, Q = 0.19 \text{ml min}^{-1})$	
		↓ 分画量 … 5 min (分画数 1, 6, 11, 16…のみを測定)	J

吸着破過曲線に及ぼす空間速度の影響を Fig.6-18 にそれぞれ示す。各空間速度における

破過点は、

 $Q_{\rm S} = 460 \text{ hour}^{-1} のとき V/V_{\rm ad} = 630$ 

 $Q_{\rm S} = 233 \text{ hour}^{-1} のとき V/V_{\rm ad} = 1200$ 

 $Q_{\rm S} = 113 \, {\rm hour}^{-1}$ のとき  $V/V_{\rm ad} = 1400$ 

 $Q_{\rm S} = 46 \text{ hour}^{-1} のとき V/V_{\rm ad} = 2060$ 

であった。結果より、 $Q_s = 460 \text{ hour}^{-1}$ と超高速な流速の場合は吸着層体積の約 630 倍の Pd(II)溶液を破過することなく処理可能であり、更に $Q_s = 46\text{hour}^{-1}$ では約 2060 倍と大量 な Pd(II)溶液の処理が可能であった。また、空間速度が減少するに伴って傾斜の急な破過 曲線が得られた。通常、固定相吸着における空間速度は 10 hour<sup>-1</sup>程度で行われることが 多い。これと比較すると QNOC 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。 したがって、QNOC はパーフュージョンクロマトグラフィー用の吸着剤としての実用化 が期待される。



Fig.7-18 Breakthrough curves in the adsorption of palladium(II) on QNOC at different space velocitis.

各空間速度において、**Fig.7-18**のグラフから図上積分により総吸着量 [mol]を求め、その値を QNOC 重量 w [kg]で割ることによって総交換容量を導出した。303 K、0.1 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸溶液において 0.1 mol m<sup>-3</sup>パラジウム (II) を各空間速度で送液した時の QNOC 充填 カラムによるパラジウム (II) の総交換容量  $q_m$  [mol kg<sup>-1</sup>]を以下に示す。

 $Q_{\rm S}$  =46 hour<sup>-1</sup>のとき  $q_{\rm m}$  = 1.67 mol kg<sup>-1</sup>

総交換容量は 1.67 mol kg<sup>-1</sup>となる。バッチ法を用いた吸着等温線により求めた 303 K、0.1 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸溶液における QNOC によるパラジウム (II) の飽和吸着量は 2.58 mol dm<sup>-3</sup> であった。これと比較すると QNOC 充填カラムによる総交換容量は飽和吸着量の 60%程度であり、約 40%の減少が確認された。実用化のためには最適条件の設定をさらに検討することが重要となる。

#### <u>7.11.2</u> Pd(II)で飽和された QNOC 充填カラムからの Pd(II)の濃縮・回収

飽和に達した QNOC 充填カラムからのパラジウム(II)の回収およびカラムの再生に ついて検討した。ここでは、QNOC からのパラジウム(II)の脱離剤として有効なチオ 尿素、塩酸混合溶液を用いた。

条件 :   
( 脱離剤 ( チオ尿素濃度 ... 0.1 mol dm<sup>-3</sup>  
塩酸濃度 ... 0.1 mol dm<sup>-3</sup>  
空間速度 
$$Q_{\rm S}$$
 ... 130 hour<sup>-1</sup> ( $Q$ =0.50 ml min<sup>-1</sup>)  
温度 : 303 K

結果を Fig. 7-19 に示す。0.1 mol dm<sup>-3</sup> チオ尿素溶液を用いた場合、*Q*s = 130 hour<sup>-1</sup>の とき、パラジウム(II)溶液を<u>約 360 倍に濃縮可能</u>であった。チオ尿素-塩酸による QNOC ーパラジウム(II) 錯体からのパラジウム(II)の脱離速度は非常に迅速であると考えら れる。

吸着と脱離の物質収支から脱離率をそれぞれ算出したところ、パラジウム(II)の脱離

量は 0.083 mol となり吸着した Pd(II)の 99.2%が回収された。

以上のことから、QNOC は多量のベースメタルを含んだ塩酸溶液から微量のパラジウム(II)を非常に迅速かつ高選択的に回収可能であり、また吸着分離したパラジウム(II)を 350 倍と非常に高濃度に濃縮して回収できることが明らかとなった。



Fig. 7-19 Desorption of palladium(II) from QNOC column.

## 第8章 銅イオンを鋳型にしたピリジルメチルキトサン誘導体(CuIPMC)によるレアメ タルの吸着特性

#### 8.1 緒言

極希薄な有用物質や有害物質が溶解している溶液から、ターゲット分子に対して高選 択的に分子認識する材料として、分子インプリント法(分子鋳型法)により合成された 吸着材の開発が注目されている。「分子鋳型法」は 1970 年代に Wulff らによって提案さ れた。鋳型重合法(テンプレート重合法ともいわれる)は、認識対象である分子を鋳型 として重合反応液中に共存させ、重合反応させて後、その鋳型分子を溶離することによ って、あたかもターゲット分子の鋳型が形成されたように鋳型分子に選択性のある結合 部位をポリマー内に構築することができる。

この方法は、基本的に次に示すような3階の手順よりなる。(Scheme 8-1)

<u>第一段階</u>: 鋳型分子に機能性ポリマー(鋳型分子と結合可能な官能基(認識部位) と重合可能な架橋部位などをもつ2官能性のポリマー)を共有結合または非共有 結合により結合させ、鋳型分子-機能性ポリマー複合体を形成させる(下図(a)) <u>第二段階</u>: 鋳型分子-機能性モノマー複合体に、架橋剤と重合開始剤を加え重合反 応を行う。(下図(b))その結果、堅固で不溶性のポリマーを生じる。 <u>第三段階</u>: 鋳型分子はポリマーから抽出・除去され、"特異的結合部位"が形成さ れる(下図(c))



Scheme 8-1 Synthesis of molecur-imprinted chitosan derivative.

この"特異的結合部位"は、鋳型分子の形状、化学的機能性に対する相補性を有し、ポ リマーネットワークの内外に存在する。すなわち、この結合部位は、あたかも認識対象 分子の鋳型を取るように形成されたもので、結合部位は機能性モノマー由来の官能基が 鋳型分子と結合をつくるのに最適な距離と角度で配置されていると考えられる。この分 子鋳型ポリマーに、鋳型分子を共存させると鋳型分子は優先的に結合する。分子鋳型法 では、テーラーメイド的、すなわちターゲットにする認識対象分子にあわせて、それを 認識するポリマーが一段階で容易に合成でき、原理的にはどのような分子でも認識対象 とすることができるという点に特徴がある。

従来から用いられている分子鋳型樹脂の母体となる物質は、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、これらの鋳型樹脂は、

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。そこで本研究では、これらの問題点を解決するために、 分子鋳型樹脂の母体となる条件として、

親水性が高く、しかも金属を捕捉する官能基を導入する部位と、鋳型を形成する
 ために強固に架橋できる二つの部位をもった材料であること

② さらに高分子鎖長との絡み合いにより分子鋳型が発現するので、分子インプリン

トされた分子の大きな通り道がある

などを満足する材料として、環境への負担が少ない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。

昨年度までに、Pd(II)イオンを鋳型としたピリジルメチルキトサンが鋳型イオンである Pd(II)イオンだけでなく、同じ平面4配位錯体構造を有するNi(II)、Cu(II)、Au(III)に対 して高い吸着選択性を示したことから、鋳型金属イオンとして高価なPd(II)イオンでは なく、安価なCu(II)イオンでPd(II)鋳型と同様な選択性を発現できるかどうかの検討を 行った。したがって、今年度は鋳型金属イオンとして銅イオンを用い、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)を基体として銅鋳型ピリジルメチルキ トサン(CuIPMC)を合成した。それを用いて、銅と同じ錯体構造を形成する金、パラジウ ムに対する高い選択性および吸着容量について検討した。生体高分子を用いた分子イン プリント法の概念図をScheme 8-2 に示す。



Scheme 8-2 Synthesis of molecur-imprinting chitosan derivative.

#### 8.2 銅イオンを鋳型にしたピリジルメチルキトサン誘導体(CuIPMC)の調製

銅鋳型ピリジルメチルキトサン誘導体 (CuIPMC)の合成スキームを Scheme 8-3 に示 す。PMC の濃度を約3 wt%となるように 0.1N 塩酸に溶解させた。CuCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O 7.89 g(PMC の1倍モル)に 0.1 N HCl を加え、1 M の塩化銅溶液を作り、強撹拌している PMC の塩酸 溶液に滴下した。1 N NH<sub>3</sub>により pH 4.5 になるように調整し、1 時間静置した後、溶液を 撹拌している大量のアセトンに加え、Cu(II)-PMC ゲルを凝固させた。Cu(II)-PMC ゲルを ろ過後、アセトンで洗浄し、50℃の乾燥機で乾燥させた。乾燥した Cu(II)-PMC ゲルをミ ルで砕き、DMF 200 cm<sup>3</sup> 中で 50℃、1 時間撹拌し、膨潤させた。エピクロロヒドリン 42.9 g (0.464 mol、PMC の 10 当量)を加え、50℃で 10 分間撹拌した後、3 N NaOH 77.3 cm<sup>3</sup>(PMC の 5 当量)を滴下し、50℃で 24 時間撹拌した。蒸留水とエタノールで洗浄し、50℃の乾 爆機で乾燥させ、ミルで細かく粉砕した。Cu(II)を脱離させるため 0.2 M EDTA、1 N HCl、 3 N HCl で洗浄した。乾燥させ銅鋳型ピリジルメチルキトサン(CuIPMC)16.2 g を得た。



Scheme 8-3 Synthesis of copper-imprinted pyridylmethyl chitosan (CuIPMC).

#### 8.3 実験操作

吸着実験はすべてバッチ法で行った。水相は各種金属イオンの硝酸塩を、所定濃度の 1 M 硝酸アンモニウム溶液に溶解した。金属の初濃度を1 mmol に調整した。pH 調整 には 5 M 硝酸と 25 %アンモニア水を用いた。水相を 15 ml ずつサンプル管に採り、吸 着剤 0.01g を加え 30℃恒温槽で 24 時間振とうした。吸着剤には上記の 2 種類のキトサ ン吸着剤を使用した。平衡後の金属濃度は原子吸光光度計(PERKIN ELMER AAnalyst 100)を用いて測定し、平衡後の pH を pH メーターにより測定した。なお、吸着特性の 評価に吸着率(%) と吸着量 q、そして分配比 Dを用いた。吸着量 q は金属イオンの初 濃度と平衡後濃度の差を吸着剤量で割ったものを、分配比 Dは吸着量と平衡後の水相中 の金属イオン濃度の比と定義した。

#### 8. 4 結果および考察

#### 8.4.1 硝酸アンモニウム溶液からの CuIPMC による金属吸着に及ぼす pH の影響

基準となる PMC による金属吸着の結果を Fig.8-1 に示す。Fig.8-2 には CuIPMC による 金属吸着におよぼす p H の影響を示す。PMC と CuIPMC を比較すると、PMC では pH が 高くなるにつれ Pd(II)の吸着量が急激に低下し、中性付近ではほとんど吸着しない。一方、 CuIPMC は Pd(II)、Au(II)に対し pH 5 までほぼ 100 %の吸着率を示し、中性付近でも 40 % を超える吸着率を示した。このように価格が安い銅イオンを鋳型金属イオンとすること によって、すでに報告しているパラジウムイオンを鋳型とした PdIMC と同様の結果を示 した。さらに、CuIPMC は硝酸アンモニウム系において平面四配位構造の金属に高い親 和性を示し、Ni(II)に対して pH 3 付近で 90 %を超える吸着率を示している。日本でのコ バルト生産で使用するコバルト硫化鉱にはニッケルを含むものが多く使用されている。 この結果から、CuIPMC はパラジウム鋳型 PMC(PdIPMC)と同様にコバルト鉱石の浸出液 からのニッケルの分離・回収にも適していると考えられる。



Fig.8-1 Effect of the equilibrium pH on the adsorption percentage of metal ions with PMC.



Fig.8-2 Effect of the equilibrium pH on the adsorption percentage of metal ions with CuIPMC.

#### 8. 4. 2 CuIPMC による硝酸アンモニウム溶液からの Pd(II)と Co(II)の分離

PMC および CuIPMC について、Pd(II)に対して Co(II)が大過剰に含まれる Co(II)/Pd(II) 混合系の溶液から、Pd(II)の選択的回収を試みた。結果を Fig.8-3、Fig.8-4 に示した。 CuIPMC は Pd(II)に対して Co(II)が 50 倍以上含まれている硝酸アンモニウム水溶液から でも、Pd(II)においてはほぼ 100%、Co(II)は 3%の吸着率を示した。このことから、CuIPMC は八面体錯体構造である Co(II)および平面四配位構造である Pd(II)の混合溶液から Pd(II) を高選択的に回収可能であり、PMC と比べより高い選択性を持つ吸着材であることが確 認された。





Fig.8-3 Selective adsorption of over cobalt(II) palladium(II) from their mixture solution in aqueous 1 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution on CuIPMC.

Fig.8-4 Selective adsorption of over cobalt(II) palladium(II) from their mixture solution in aqueous 1 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution on PMC.

また、**Table 8-1**の分離係数の値から PMC と比較して CuIPMC は、Co(II)と Pd(II)が 含まれる溶液から Pd(II)を効果的に吸着していることが示唆された。(ここで、D<sub>i</sub>: CuIPMC における分配比[dm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>]、D<sub>n</sub>: PMC における分配比[dm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>]、 $\alpha_i$ :CuIPMC における分離係数、 $\alpha_n$ : PMC における分離係数、 $\alpha_r = \alpha_i/\alpha_n$ : 相対的な選択係数である。)

## Table 8-1 Selectivity parameters of CuIPMC for Pd(II).

[Pd(II)]:[Co(II)]=1	l :	1

	D <sub>i</sub>	D <sub>n</sub>	α <sub>i</sub>	α <sub>n</sub>	α <sub>r</sub>
Pd	47.86	2.00			
Со	0.04	0.21	1072.31	9.35	114.64

## [Pd(II)]:[Co(II)]=1:15

	D <sub>i</sub>	D <sub>n</sub>	α <sub>i</sub>	α <sub>n</sub>	α <sub>r</sub>
Pd	49.15	2.41			
Со	0.04	0.10	1351.95	24.72	54.68

#### <u>8.4.3</u> CuIPMC による Cu(II)の吸着等温線と吸着温度の影響

銅の吸着等温線の結果を Fig.8-5 に示した。Table8-2 には Fig.8-6 のプロットから算出 された吸着パラメータを示している。CuIPMC は PMC と比べ飽和吸着量が増加しており、 吸着平衡定数が PMC の約 3 倍大きい。低い濃度で存在する Cu(II)もほぼ定量的に吸着し た。これは CuIPMC が銅の鋳型を有しているため、CuIPMC の銅イオンに対する親和性 が非常に高いためであると考えられる。この結果から、CuIPMC は低濃度で存在する Cu(II)を回収するのに適した吸着材で有ることが分かった。



Fig.8-5Adsorption isotherm of Cu(II) at 303K. Fig.8-6 Langmuir Plot

Table 8-2 Saturation adsorption(q<sub>s</sub>) and adsorption equilibrium constants(K) of copper(II) on PMC and CuIPMC.

Adsorbent	$q_s[mmol g^{-1}]$	K $[dm^3 mmol^{-1}]$
PMC	1.18	9.94
CuIPMC	1.38	27.43

吸着等温線の温度依存性を調べ、吸着におよぼす熱力学的パラメータを求め、その吸 着機構について検討した。0.01gのPMCおよび CuIPMC を 10 - 40 mg dm<sup>-3</sup> の Cu(II)溶 液 15 cm<sup>3</sup>に加え pH 7 に調整し、10、30、50 ℃ の恒温槽で 24 時間振とうした。24 時間 後、ろ液を希釈して Cu(II)の濃度を ICP 発光分析装置(SHIMADZU ICPS=7000)で測定 した。10、30、50 ℃ での PMC および CuIPMC の各温度での飽和吸着量 q<sub>s</sub> と吸着平衡定 数 K を Table 8-3 に示した。

また、評価には下記に示す温度の逆数(1/T)および lnK の関係を表す式を用い、その プロットを Fig.8-7 に示した。



Fig.8-7 Effect of temperature on adsorption of Cu(II) on PMC and CuIPMC.

さらに、それらの結果から以下に示す式より  $\Delta G^{\circ}$ 、 $\Delta H^{\circ}$ 、 $\Delta S^{\circ}$ の値を求め、**Table8-4** に示した。

$\Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o$	(3)	)

 $\Delta G^{o} = -RT \ln \mathbf{K} \tag{4}$ 

 $\ln K = -\Delta H^{o}/RT + constant$ 

ΔGº ・・・標準自由エネルギー変化	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
ΔHº····標準エンタルピー変化	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
ΔSº ····標準エントロピー変化	$[J K^{\cdot 1} mol^{\cdot 1}]$
T ····絶対温度	[K]
R ····気体定数	$[J K^{\cdot 1} mol^{\cdot 1}]$

(5)

**Table 8-3** および **Table 8-4** の結果より、PMC と CuIPMC の各温度での飽和吸着量  $q_s$ の 差はほとんど見られなかった。また、反応温度にかかわらず吸着平衡定数 K の値はほぼ 一定であることが判る。(5)式に基づいてプロットした Fig.8-7 に示した実験点を見ると、 PMC および CuIPMC は傾きがほぼ 0 であることが分かる。このことから(3)式より、PMC と CuIPMC は  $\Delta H^o = 1.35$ 、 $\Delta H^o = 0$  であることが示された。したがって、 PMC および CuIPMC の Cu(II)吸着反応は  $\Delta S^o$  に依存していると考えられる。また、(1)、(2)式を用い て各パラメータを計算すると、CuIPMC の  $\Delta G^o$  値は PMC の  $\Delta G^o$  値より小さいことが判る。 この結果から CuIPMC は、PMC より Cu(II)を吸着する反応が進行し易いことが示唆され た。

Temperature[K]	$q_s[mmol g^{-1}]$	$K[dm^3 mmol^{-1}]$
283	0.83	10.2
303	0.87	11.1
323	0.79	12.9
	r 1-la 1	<b>EFT 3</b> 1-17

Table 8-3 Saturation adsorption and equilibrium constantsof Cu(II) on CuIPMC.

Temperature[K]	$q_s[mmol g^{-1}]$	$K[dm^3 mmol^{-1}]$
283	0.79	87.2
303	0.83	97.6
323	0.80	86.7

Table 8-4 Themodynamic parameters in the adsorption of Cu(II) on PMC and CuIPMC.

Adsorbent $\Delta G^{\circ}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ] $\Delta H^{\circ}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ] $-T\Delta S^{\circ}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ] $\Delta S^{\circ}$ [J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]							
PMC	-6.14	1.35	-7.49	24.70			
CuIPMC	-11.36	0	-11.35	37.45			

#### 第9章 架橋キトサンコーティングフィルターの開発と ITO エッジング廃液か

#### らの In(III)および Sn(IV)の高速回収への応用

#### 9.1 緒言

キトサン自身の大きな特性である金属吸着機能を利用して、カートリッジフィルター が有する流量性、操作性などの構造上の特徴をうまく融合させることにより、フィルタ ー表面にキトサンを高効率にコーティングしたカートリッジフィルターの製造技術を確 立し、インジウムを含有するシュウ酸エッチング溶液からインジウムを高選択性に効率 よく回収する技術を開発する。

キトサンを効率よく、しかも均一にコーティングしたカートリッジの製造プロセスを 確立するためには、様々な要素技術(吸着選択性、コーティング法、コーティング量) の最適化と確立が重要となる。キトサンカートリッジの製造条件とその吸着性能を詳細 に検討するために、キトサンの酢酸溶液を用いた浸漬法により調製したキトサンコーテ ィングフィルター(キトサンカートリッジ)の吸着特性について検討した。

#### 9.2 結果と考察

#### 9.2.1 フィルターのコットン糸を用いたキトサンコーティング法の開発

キトサンは分子骨格中に貴金属やレアメタルと親和性の高いアミノ基を持っている が、一方ではこのアミノ基によって酸溶液に容易に溶解する特性を持っている。このキ トサンの特性を利用してフィルターにキトサンをコーティングする方法(ディップコー ティング法)を検討した。

まず、コットン糸(1g)をキトサン1wt%溶液(酢酸濃度=0.5 M)に3時間含浸させ、 コットン糸表面にキトサンをコーティングした。次に、1 N NaOHに6時間含浸させ、キ トサンをコットン糸に固定化させた。その後、副生成物である酢酸ナトリウムを取り除 くために、蒸留水で洗浄した。最後に、50℃の乾燥機に入れ、一晩乾燥させた。調製工 程を Fig.9-1 に示す。結果として、コットン1g当りに付着するキトサン量としては 0.1g /コットン1gとなった。



#### Fig.9-1 Preparation process of the chitosan coating cotton thread.

9.2.2 カートリッジフィルターを用いたキトサンコーティング量の最適化

コットン糸単体でのキトサン付着量がカートリッジフィルターで処理した場合にこの 想定通りとなるか、糸巻き目の大きさの影響有無も含め確認を行った。

カートリッジフィルターは、全長 58 mm (サイズ: 62.5 L)、外径 61 mm、内径(糸部) 34 mm を使用し、糸巻き目が 50, 75, 200 µm の 3 種類を用いて、Fig.9-1 と同様の工程で フィルターにキトサンを付着させた。キトサン付着量の結果を Table 9-1 に示す。コット ン糸単体と比較すると 50~70%のキトサンが付着していることが分かった。

 Table 9-1
 Quantity of chitosan adhesion to the chitosan coating filter.

11 1	未処理	コーティング後	コア重量	付寿		
サンプル	[g/62.5L]	[g/62.5L]	[g]	[g]	[g/糸1g換算]	
糸単体		-	-	-	-	0.10
	50 µm	46.3	49.2	7	2.9	0.07
フィルターの糸巻き目の大きさ	75 μm	44.9	47.4	7	2.5	0.07
	200 µm	38.1	39.8	7	1.7	0.05

9.2.3 カートリッジの半径方向へのキトサンコーティング量および糸密度

#### との関係

想定していたよりも付着量が少なかった原因を解明するために、続いて、カートリッジの半径方向への各層でのキトサン付着量を確認した。キトサン付着量は外層 (φ61~56 mm 層)、中間層 (φ50~45 mm 層)、内層 (φ39~34 mm 層) およびコットン糸全体での キトサン付着総量を測定して検討した。結果を Fig.9-2 に示す。



## **Fig.9-2** Relationship between the quantity of coated of chitosan to the radial direction and the thread density.

まず、試作水準に関わらず外層部は付着量が多くなる傾向にあるが、これはカートリ ッジの円筒形という形状(最外層の表面凹凸、表面積が大きくとれる点)に起因する現 象と考えられる。

その他の層での付着量(内層、中間層)に関しては、試作水準含めて大差なく、各カ ートリッジ総量の付着量に近い値であった。これは、50 および 75 µm では中間層での糸 密度が他より高くなっている(空間が少ない)ことに関係していると考えられる。

基本的に、各試作水準共に糸1g当りのキトサン付着量では大差ないが、各層間での

付着量、糸密度を大局的に見た場合、200 µm のフィルターが最も変動が少ない傾向にあった。これは、糸密度が他の各層のコーティング量と比較して低いことにも関係すると 考えられるが、このことは実際の金属イオンの吸着回収時における対象液との接触時に も流量が均等に流れることが期待できる。

#### 9.2.4 コーティングのためのキトサン溶液濃度と巻き目の違いによるコー

#### ティング量への影響

コットン糸カートリッジの浸漬時に使用するキトサン溶液の濃度と、巻き目変更の両 面について、吸着・脱着操作性も考慮に入れ、フィルターのコーティング方法の最適化 を検討した。なお、キトサン付着量の目標値としては昨年度に報告したバッチ式におけ る吸着量から算出し、コスト計算を考慮した、「糸1g当り0.1g、62.5Lカートリッジ 当り3.7g」に近づけることを目指した。

各キトサン濃度1wt%(酢酸濃度:0.05 M)、2wt%(酢酸濃度:0.1 M)、3wt%(酢酸 濃度:0.15 M)を用い、巻き目が5µm(目が細かい),200µm(目が粗い)の2種類の フィルターに含浸させ、Fig.9-1と同様の工程でフィルターを調製した。各フィルターの キトサン付着量を Table 9-2に示す。200µmフィルターをベースに処理時に用いるキト サン濃度変化による実験結果を見ると、ほぼキトサン濃度に依存した付着量が認められ、 3wt%溶液処理時にて 62.5 L 当りでの付着量 2.6 g、糸1 g 当りにて 0.08 g と、それぞれ の換算単位で目標値の 70~80%の付着量という結果が得られた。

Table 9-2	Dependency o	f chitosan	concentration and	l size of spoo	l on its adhesi	on quantity.
-----------	--------------	------------	-------------------	----------------	-----------------	--------------

幺巻き日のナきさ	キャキン連府	付着量		
ホセヒロの人とと	イトリン辰反	g/62.5L	g/糸1g換算	
	1 wt%(0.05M 酢酸使用)	0.9	0.03	
200 µm (粗い)	2 wt%(0.10M 酢酸使用)	1.6	0.05	
	3 wt%(0.15M 酢酸使用)	2.6	0.08	
	1 wt%(0.05M 酢酸使用)	0.9	0.02	
5 µm (細かい)	2 wt%(0.10M 酢酸使用)	2.0	0.05	
	3 wt%(0.15M 酢酸使用)	3.0	0.07	

#### 9.2.5 キトサンコーティングしたカートリッジの流量特性

実用化を想定し、フィルターへのキトサンおよびキトサン誘導体のコーティングが及 ぼす処理液体の流量への影響を確認するために、キトサンによるコーティング処理した フィルターを用い、評価を行った。評価方法として、フィルター(5 および 200 μm)を 各キトサン溶液(2 および 3wt%)でコーティングして調製したフィルターを用いて、各 流量(200,500,1000 cm<sup>3</sup>/min)を流したときの圧力損失(圧損)を測定した。結果を Table 9-3 に示す。200 μm フィルターではコーティング処理を施しても未処理品と変わらず圧 損は認められないが、5 μm フィルターでは処理濃度に応じた圧損が認められ、例えば 1000 cm<sup>3</sup>/min 通水時の場合には 0.11 MPa の圧損が見られた。実廃液ではこのような高い 流量の必要はなく、250 L 換算にて 1~2 L/min 程度(62.5 L サイズで 500 mL/min 以下) と言われているが、5 μm フィルターをベースに考えると、圧損の上昇が一つの大きな問 題点であると考えられる。

幺巻キ日のナキオ	たし サン連 庄	付着量	$\Delta P (MPa)$		
不合さ日の八つで	イトリン派反	g/62.5L	200 mL/min	500 mL/min	1000 mL/min
	未処理	-	< 0.01	< 0.02	< 0.02
200 µm (粗い)	2 wt% (0.10M 酢酸使用)	1.5	< 0.01	< 0.02	< 0.02
	3 wt% (0.15M 酢酸使用)	2.8	< 0.01	< 0.02	< 0.02
	未処理	-	< 0.01	< 0.02	< 0.02
5 µm (細かい)	2 wt%(0.10M 酢酸使用)	1.8	< 0.02	< 0.04	< 0.06
	3 wt% (0.15M 酢酸使用)	3.0	< 0.02	< 0.05	< 0.11
ブランク (空カプセル)	-	-	< 0.01	< 0.01	< 0.01

Table 9-3Flow characteristics of cartridge (62.5L) .

これまでの検討結果より、糸巻き目が 200 µm のフィルターを用いてキトサン濃度が 3wt% (0.15M 酢酸濃度) に含浸し、Fig.9-1 のコーティング工程に沿って調製したフィ ルターが総括的に最適であることを見出した。今後の実験では、この条件で調製したキ トサンコーティングフィルターを使用した。

#### 9.3 架橋キトサンコーティングフィルターによる ITO エッジング液再生への応用

#### 9.4 緒言

鉱石に含まれる貴金属や電子産業から廃棄される金属含有廃棄物、あるいはメッキ廃 液は主に鉱酸などに溶解されており、キトサンを吸着材として使用する場合には、酸に 不溶化するために架橋しなければならない。そこで、工業的に使用するためにキトサン コーティングフィルターの架橋処理法の最適化を検討した。

前述した方法にしたがって、まずキトサンを酢酸に溶解し、そこにコットンフィルタ ーを浸漬することにより、キトサンを物理的に付着させ、その後アルカリ処理すること によってキトサンコーティングフィルターを調製した。しかし、そのままでは実際に対 象とするシュウ酸溶液からのインジウムを回収する際に、アミノ基のプロトネーション によってコーティングされたキトサンが容易に溶解するために、ターゲットとしている インジウム含有シュウ酸溶液に使用できない。したがって、フィルターにコーティング したキトサンが酸性溶液に溶解しないようにすることが重要な要素技術となる。本研究 では、架橋剤であるエピクロロヒドリンを用いてキトサンの架橋処理を行うが、このキ トサンをコーティングする際に同時に架橋処理を行うことが大きなポイントであること がわかった。このことによって、キトサン同士およびキトサンとコットンフィルターを 化学的に固定化することができ、キトサンの剥離を二重に防ぐ効果があることがわかっ た。したがって以後は、架橋とコーティングを同時に行う方法を用いた。

架橋キトサンコーティングフィルターの合成スキームを Scheme9-1 に示す。まず、コ ットンフィルターをキトサンの酢酸溶液中に含浸させ、その後、このフィルターを水酸 化ナトリウム水溶液に含浸させることによってフィルターにキトサンを固定化した。そ の後、蒸留水で洗浄後、50℃の乾燥機で一晩乾燥させた。次に、キトサン含有フィルタ ーをイソプロパノール水溶液と水酸化ナトリウム水溶液の混合溶液中でキトサンを膨潤 させた後、架橋剤であるエピクロロヒドリンを用いて架橋処理を行った。最後に、蒸留 水で洗浄し、50℃の乾燥機で一晩乾燥させ、架橋キトサン含有フィルターを調製した。 得られた架橋キトサンフィルターは、SEM によりキトサンが付着していることを確認した。SEM 画像は Fig.9-3 に示している。



Scheme 9-1 Scheme of chitosan coating thread



(A) cotton thread



(B) Chitosan coating cotton thread

Fig.9-3 SEM images of thread before and after coating with chitosan.

#### 9.5 実験操作

吸着および脱離実験はすべてバッチ法で行った。初濃度および平衡後の金属濃度は原 子吸光光度計(PERKIN ELMER AAnalyst 100)または ICP 発光分析装置(SHIMADZU ICPS =7000)を用いて測定し、平衡塩酸濃度は中和滴定により求めて測定した。なお、吸着 特性の評価に吸着率(Adsorption %)、脱離率(Desorption %)および吸着量 q を用いた。 吸着量 q は金属イオンの物質収支と吸着材の量から求めた。

> $q = (C_0 - C_e) \times 15/w$ Adsorption % = ((C\_0 - C\_e)/C\_0) ×100 Desorption % = (C\_d × 15/1000) / ((C\_0 - C\_e) × 10/1000) ×100

 $q: 吸着量 [mmol g^{-1}], C_0: 初期金属濃度 [mmol dm^{-3}], C_e: 金属平衡濃度 [mmol dm^{-3}], C_d: 脱離液中の金属濃度 [mmol dm^{-3}], Adsorption %: 吸着率, Desorption %: 脱離率, w: 樹脂量 [g]$ 

#### 1) 吸着実験

水相は各種金属イオンの塩酸塩を、所定濃度の塩酸溶液およびシュウ酸溶液に溶解した。金属の初濃度を1mMに調整した。水相を15 cm<sup>3</sup>ずつサンプル管に採り、CLAC 0.05 g を加え 30℃恒温槽で24 時間振とうした。

#### 2) 脱離実験

インジウム塩酸塩を 5 wt%シュウ酸溶液に溶解し, In(III)の初濃度を 150 ppm とした。 溶液 15 cm<sup>3</sup>に対して CLAC 0.05 g を加え、30℃恒温槽中で 24 時間振とうした。振とう後 ろ過を行い、回収した CLAC に 15 cm<sup>3</sup>の各脱離溶液を加え、再び 30℃恒温槽中で 24 時 間振とうした。

#### 9.6 結果および考察

9.6.1 架橋キトサンコットン糸によるシュウ酸溶液からの In(III)の吸着等温線 架橋キトサンを固定化したフィルターによる In(III)の飽和吸着量を求めるために、フ ィルターと同様の素材であるコットン糸に架橋キトサンを固定化したものを用いて飽和 吸着量を測定した。また、比較としてキチン原料の架橋キトサン(CLAC)を用いた。

30℃における CLAC および架橋キトサンコットン糸による In(III)の吸着等温線を Fig.9-4 に示す。吸着等温線は Langmuir 式に基づいて、それぞれの飽和吸着量および吸着 平衡定数を算出した。

$$q_{\rm e} = \frac{K_{\rm L}C_{\rm e}q_{\rm m}}{1 + K_{\rm L}C_{\rm e}}$$
 (1)  $\frac{C_{\rm e}}{q_{\rm e}} = \frac{1}{q_{\rm m}}C_{\rm e} + \frac{1}{K_{\rm L}q_{\rm m}}$  (2)

q<sub>m</sub>: 飽和吸着量 [mol dm<sup>-3</sup>] K<sub>L</sub>: 吸着平衡定数 [dm<sup>3</sup> mmol<sup>-1</sup>]

 $q_m$ および  $K_L$ を求めるために、(2)式に基づいて Langmuir プロットを行い、Fig.9-5 にそれらの結果を示す。直線の傾きから  $q_m$ 、切片から  $K_L$ をそれぞれ求めた。それらの結果を Table 9-4 に示す。

#### Table 9-4 equilibrium constant and K<sub>L</sub> with chitosan coating cotton

Sample	q <sub>m</sub> [mmol g <sup>-1</sup> ]	K <sub>L</sub> [dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ]	
Chitosan coating cotton	1.58	0.67	
CLAC	1.72	1.20	



Fig. 9-4 Adsorption isotherms of In(III) from 5 wt% oxalic acid solution on CLAC and Chitosan coating cotton.



Fig.9-5 Langmuir plot

9.6.2 キトサンカートリッジによる In(III)の吸着速度に及ぼす通液 (吸着)

#### 速度の影響

工業的な吸着処理において処理速度は非常に重要な問題となっている。例えば、カラ ム法による吸着処理では、処理速度を速めるために通液速度を速くできるように、樹脂 を多孔性にすることによって対処している。しかしながら、カラム法による吸着は未だ 遅いというのが現状である。そこで、本研究では樹脂の代わりにフィルターを用いるこ とによって通液速度をさらに速くすることを可能にし、今まで数桁速い超高速で吸着処 理技術の開発を目指した。

まず、通液(吸着)速度を検討するための基礎データを蓄積するために、バッチ法お よびフィルターによる方法を検討し、フィルターを用いる場合には流量を 250~1000 cm<sup>3</sup> まで変えて最適な流量を調べた。これらの結果を Fig.9-6 に示した。この結果より、通液 することによって浸漬するよりも 3-5 倍も吸着速度が速くなることが分かった。この結 果は、今回の目標の一つであった、キトサンをフィルターにコーティングすることによ って、バッチ浸漬によるインジウム回収能力(吸着容量および吸着速度など)の 1.5 倍 は容易に達成できたことを示している。また、流量が 500 cm<sup>3</sup>以上になると吸着速度は ほとんど同じ程度であった。したがって、本研究では最適流量を 500 cm<sup>3</sup>として以後の 実験を行った。



Fig.9-6 Effect of contact time on the adsorption percentage of In(III) on chitosan cartridge filter from 5 wt% oxalic acid solution.

#### 9. 6. 3 架橋キトサンカートリッジによる In(III)単一溶液および In(III)と

#### Sn(IV)を混合したシュウ酸溶液からの各金属イオンの吸着選択性

エッチング廃液は In(III)と Sn(IV)の金属イオンが主に存在し、In(III)は Sn(IV)の 10 倍 の濃度となっている。そのため、これらの金属イオンの分離が重要となる。しかしなが ら、架橋キトサン(CLAC)は、シュウ酸溶液から In(III)と Sn(IV)の両者に対して高い吸着 率を示した。そこで吸着過程における両者の分離ではなく、溶離過程における両者の分 離・回収を行った。本研究では、Sn(IV)が両性元素であることを利用して脱離剤にアル カリを用いることによって Sn(IV)だけを選択的に脱離させ、その後、脱離剤に塩酸を用 いて In (III)を回収する方法を検討した。

そこで、まず In(III)を吸着する際に共存する Sn(IV)がどのような影響を及ぼすかを観察するために吸着質として In(III)の単一溶液と In(III)と Sn(IV)の混合溶液を用いた

(In(III): 150ppm, Sn(IV):15ppm, 溶液: 1 dm<sup>3</sup>、流量: 500 cm<sup>3</sup>/min)。その結果を Fig.9-7 に示す。この結果より、Sn(IV)を混合しても In(III)の吸着量はほとんど影響されなかった。



Fig.9-7 Effect of contact time on the adsorption percentage of In(III) and Sn(IV) on chitosan cartridge filter from 5 wt% oxalic acid solution.

#### 9.6.4 架橋キトサンカートリッジの再利用技術の開発

吸着材の再生は、その吸着プロセスが工業的に成り立つかどうかの判断にもなる重要 な問題である。例えば、キレート樹脂は吸着した金属を溶離することが難しく、樹脂の 再利用が困難であり、その経済性の問題から付加価値の高いものへの応用に限られてい る。

本研究では、In(III)の脱離剤として 1 mol dm<sup>-3</sup> HCl を用い、同じフィルターを用いて吸着および脱着を行い、吸脱着能力を検討した。実験結果を Fig.9-8 に示した。また、吸着
および脱着の実験条件を以下に示している。



Fig.9-8 Effect of the reuse on In(III) with the cross-linked chitosan coating filter

結果より、吸着率および脱着率は10回行っても、ほぼ同じ値となり、本カートリッジ が再利用できることが明らかとなった。

#### 9.6.5 水酸化物沈殿によるインジウム回収システムの構築

一般的に、金属濃度が 10 g/L 以上でなければ金属回収会社に引き取ってもらえない状況である。今回の擬似液を吸着・脱離を 100%とすると、In(III)濃度は 1500 ppm (= 1.5 g/L) となる。これでは、目標の値に達成しない。そこで、1500 ppm の In(III)溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え、水酸化物沈殿として回収することで、In(III)溶液ではなく水酸化 インジウム (固体) として回収できないかを検討した。

まず、インジウム擬似脱離液 250 cm<sup>3</sup> (In<sup>3+</sup> =1500 ppm) を調製し、インジウムに対し

て NaOH を 1.5 倍(半当量)、3 倍(当量)、6 倍(2 当量)加え、室温で1時間撹拌した。 次に、上澄み液のインジウム濃度を測定し、水酸化インジウムがどの程度生成できたか を確かめた。吸い酸化インジウムの沈殿反応は、

#### $In^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow In(OH)_{3}$

で示される。結果を Table 9-5 に示した。この結果より、上の反応式と同様に、NaOH を In(III)に対して半当量加えたときは上澄み液の In(III)の濃度も半分となった。また、その 他は上澄み液に In (III)が存在していなかったことから、完全に水酸化インジウムとして 沈殿したと考えられる。このことから、In (III)に対して当量の NaOH を加えることで、 100%水酸化インジウムを回収することが分かった。また、この水酸化インジウムは微細 粒子であったが、高速でろ過できる粒子径であったため回収は容易であった。

Table 9-5Concentration of In(III) of top liquid.

Inに対してのNaOHの当量	初期インジウム濃度 [mM]	上澄み液のインジウム濃度 [mM]
1.5 当量(アルカリ不足)		4.45
3.0 当量 (等量)	11.9	0
6.0 当量(アルカリ過剰)		0

#### 第10章 総括

本プロジェクトの目標の一つであった、廃電子機器(携帯電話の基板)から「ターゲッ トリーチングの開発」に、その可能性を見出した。また、バイオマス廃棄物の海老や蟹の 殻から得られる「キチン・キトサン」を吸着材の素材として、廃電子材料や廃触媒から貴 金属・レアメタルを回収するための新規吸着材の開発を行うと共に、目的金属に対する高 い選択性および高い吸着速度を発現する吸着材の分子設計や細孔構造設計を行った。さら に吸着材に導入したキレート配位子の化学構造と吸着選択性の関係を明らかにし、高い吸 着速度を実現するために貫通孔の大きさ、粒径などの関係を検討し、孔構造の最適化(パ ーフュージョンクロマトグラフィー)を行った。また、ろ過材にキトサンやキトサン誘導 体をコーティングする方法を開発し、実用化技術として確立した。

#### [I]ターゲットリーチング法の開発

廃電子機器の中でも金の含有量の高い携帯電話の基板部分を「ターゲット浸出」し、前 処理としてアルカリ処理後、浸出溶液を選択することによって、金、白金、パラジウムの みが高選択的に浸出されることを見出した。また、太陽光廃パネルについても、大量に存 在する亜鉛を選択的に浸出する方法を見出した(特許申請中)。

## [II]キチンおよび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表面・細孔構造 設計

新規キトサン誘導体の開発と、貴金属・レアメタルの回収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、吸着平衡)を吸着材のキレート配位 子の種類や化学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

## (1) キチンを出発原料とした架橋キトサンおよびこれを基体とした架橋キトサン誘 導体の合成

<u>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</u>。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。その合成スキームを以下に示す。なお、架橋 剤の種類(反応部位、メチレン鎖長)の影響についても検討した。



さらに、この合成法の確立により、この架橋キトサンを出発原料とし、上述したターゲッ トリーチング法による浸出液からの金属イオンの選択的分離・回収のための各架橋キトサ ン誘導体をワンステップで開発することが可能となった。

本プロジェクトでは、キチンを出発原料とした架橋キチンから、架橋キトサン誘導体を 10 種類開発した。ジメチルアミン (DMC)、(MTUC)、グルコース (GLC)、4 級アミンを 有する[QPBC][Cl]および[QPMC][Cl]、チオエーテル (MTPC)、5 種類のポリオール (GLC、 GALC、MLC および ALC) およびピリジルメチル (PMC) を導入したキトサン誘導体の 化学構造を以下に示す。





また、架橋キチンから合成したこれらの吸着材は、ほとんど膨潤することなく顆粒状で水 の流動性もよく、カラムにも使用できることがわかった。しかもキトサンからアミノ基を シッフ塩基で保護して架橋したキトサンよりも飽和吸着量が大きいことを見出した。

#### 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

#### (1)シッフ塩基を経由する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、均相系で反応ができるため、導入するキレート 配位子の導入量を高めることができる点にある。シッフ塩基の生成反応によって、キトサ ンのアミノ基を保護することができ、この反応はほぼ定量的に進む。その後、架橋しシッ フ塩基を還元した後、酸に安定な2級アミンにしておく必要がある。本法で合成されたキ トサン誘導体の構造を以下に示す。



MTPC

#### (2) O/W/O エマルシ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

パーフュージョンクロマトグラフィー用の吸着材を開発するため、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 写真を以下に示す。O/W/O エマルシ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 2~6µm 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.

粒径や細孔構造制御は、エマルションの内相のオイル相と、キトサン相の割合を制御する ことによって行えることを明らかにした。

#### (3) 架橋反応と配位子導入を同時に達成するキトサン誘導体の合成

OWOCに貴金属イオンに対する親和性を付与するため、分子の両端に官能基を有する1、

2-エタンジチオール (EDTSC) やアミノエタンチオール (AETSC) を使用し、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 サン誘導体の調製法を開発した。また、OWOC にクロロメチルオキシランを架橋剤とし、 エポキシ活性化された OWOC に 2-アミノチオフェノールを配位子として導入した CAPTC を合成した。また、グルタルアルデヒドを架橋剤とし、2-アミノチオフェノール を配位子とした GAPTC を合成した。また、キトサンのアミノ基とグルタルアルデヒドと の反応によりシッフ塩基を合成し、その後還元することによって2級アミンとし、そこに ホルムアルデヒドとホスフィン酸を同時に導入したキトサン誘導体(フェニルホスフィン 酸 (PPAC)、ジエチレンアミンフェニルホスフィン酸 (DPAC)、ホスフィン酸 (PHAC)) を合成した。また、この方法と同様にして、イソチオウレア (POTUC)、8-キノリノール (QNOC) を導入した OWOC を合成した。以下にその構造を示す。









'NH<sub>2</sub>

PPAC

DPAC

PHAC



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] 新規に合成された各種吸着材による金属イオンの吸着選択性および貴金属・レアメ タル吸着への応用

#### 1. キチ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

## 1・1 架橋キトサン(CLAC)による国家備蓄対象レアメタルの硝酸アンモニウム溶液 からの吸着特性

CLAC による1M の硝酸アンモニウム溶液からの吸着選択性は、W(VI)は低 pH 領域、 Mo(VI)は pH 3 付近、V(V)は高 pH 領域でそれぞれ 100%近い吸着率を示した。低 pH 領域 では W(VI)、高 pH 領域で Co(II)がそれぞれ高い吸着率を示しており、CLAC はこれらの金 属イオンを分離できることがわかった。

# 1.2 架橋キトサン(CLAC)による国家備蓄対象レアメタルの塩酸溶液からの吸着特性

CLAC による塩酸濃度依存性は、V(V)、In(III)、Ga(III)および Fe(III)はほとんど吸着され なかったのに対し、W(VI)、Mo(VI)および貴金属である Pd(II)、Au(III)、Pt(IV)、Rh(III)は 低塩酸領域で高い吸着率を示した。 これらの吸着は、自由に動ける(-NH<sub>2</sub>)の存在によるも のと考えられる。

#### 1.3 CLAC による塩酸溶液からのアニオン種(W、 Mo、 Pd)の吸着等温線

CLAC による W(VI)、Mo(VI)(0.01 M HCl) および Pd(II)(0.1 M HCl)の 303K における吸 着等温線の結果は、飽和吸着量は W(VI) は 8.31mmol g<sup>-1</sup>、Mo(VI)は 9.64mmol g<sup>-1</sup>と、高い 値が得られた。また、パラジウム(II)も高い飽和吸着量 (2.5 mmol/g)を示し、市販のアミン 系のキレート樹脂 (1-2 mmol/g)よりも高い吸着量を示した。

これらの実験結果は、CLAC が陰イオン交換体として工業的にも十分に活用できること

を示しており、市販のキレート樹脂 (-NH<sub>2</sub>) よりも安価で製造でき、しかも耐久性も高い ことから工業用キレート吸着材として期待される。

#### 1. 4 CLAC からの各金属イオンの脱離

CLAC に吸着されたオキソニウムイオンを塩酸によって脱離した。その結果、V(V)は塩酸によってほぼ完全に脱離されているが、W(VI)は塩酸溶液中に溶解されないため、CLAC上に沈殿し脱離されなかったものと考えられる。Mo(VI)は低塩酸濃度領域で50%程度しか脱離できない。その理由として低 pH 領域では、Mo(VI)がポリ酸として存在しているためだと考えられる。また、V(V)は水酸化ナトリウム水溶液によっても完全に脱離できることが示されたことから、CLAC による各 Mo(VI)、W(VI)および V(V)の高効率的な濃縮・回収に利用できることがわかった。また、塩酸を溶離剤とすることによって CLAC が再利用できることがわかった。

#### 1. 5 CLAC を基体としたジメチル化キトサン誘導体(DMC)による金属の吸着

DMC は、Mo(VI)は CLAC と比較して吸着率が 10 %位から 40 %に増加した。これは、 DMC は CLAC よりも末端の三級アミンの塩基性の増加が起因していると考えられる。ま た、1 M 硝酸アンモニウム溶液からの結果は、V(V)と Pd(II)が CLAC よりも吸着率が低く なった。メチル基の導入によるアミノ基の塩基性の増加により吸着材の配位能力が低下し、 Mo で陰イオン交換により吸着され、Pd(II)、V(V)は配位結合により吸着されていることが 示唆された。さらに、これらの金属の吸着には吸着座の立体障害など要因も大きく関わっ ていると考えられる。

## 1. 6 CLAC を基体としたチオ尿素型キトサン誘導体(MTUC)によるレアメタル吸着 特性

MTUC は Cu(III)が CLAC と比較して低 pH から吸着し始め、pH2 で吸着量が 100%に達 することが分かった。MTUC は、CLAC では pH3 から 4 で吸着し始める Fe(III)、Zn(II)お よび Ni(II)は全く吸着しないことがわかった。この結果より、チオ尿素を導入することに より、Cu(II)に対し高い選択性を有することがわかり、Fe(III)、Ni(II)やZn(II)などを含む溶 液から Cu(II)を選択的に吸着できることが分かった。

# 1.7 CLAC を基体とするグルコース型キトサン誘導体(GLC)による半金属およびレ アメタル吸着特性

GLC は Se(VI) 、 As(V) 、 Se(IV)を吸着することがわかった。As(V)の吸着は低 pH 領 域において CLAC と同じく静電的吸着であると考えられる。Se(VI)については低 pH 領域 においては CLAC と同じく静電的な吸着であり、高 pH 領域においてはアニオン種で存在 しているものの水酸基を持っていないために脱水縮合による吸着は起こらなかったと考え られる。

# 8 CLAC を基体とする 4 級化ピリジニウムキトサン誘導体([QPBC][Cl]および [QPMC][Cl])によるレアメタル吸着特性

1級アミンをもつ CLAC と、4級化ピリジニウム環をもつ[QPBC][CI](ベンジル基)お よび[QPMC][CI](メチル基)の吸着挙動を比較すると、CLAC よりも[QPBC][CI]の方が Pt(IV) および Pd(II)に対して高塩酸濃度領域でも吸着することがわかった。これは陰イオン交換 によりこれらの金属の陰イオンが吸着されていると考えられる。一方、[QPMC][CI]は CLAC よりも Au(III)の吸着率が高くなることがわかった。しかしながら、Pd(II)および Pt(IV)は吸 着しないことがわかった。これはメチル基の立体障害により、Au(III)に選択性が発言した ことが予想される。

## 1. 9 CLAC を基体とする 3-(メチルチオ)プロピルキトサン誘導体(MTPC)によるレ アメタル吸着特性

MTPCは、貴金属である Au(III)、Pt(IV)および Pd(II)は全塩酸濃度領域でほぼ 100%を示 し、ベースメタルはまったく吸着しなかった。この貴金属に対する吸着率の上昇は HSAB 則より、柔らかい酸である Au(III)、Pt(IV)、Pd(II)と相性の良い S 原子の働きによると考え られる。さらに、スペーサーであるプロピル基の自由度にも貴金属の吸着の吸着に大きく 影響しているものと考えられる。

# 1. 10 CLAC を基体とする糖を配位子とした各種ポリオールキトサンによる Ge(IV) および B(III)の吸着特性

B(III)および Ge(IV)の各吸着材による吸着実験の結果では、共に高 pH 領域において高 い吸着率を示すことが分かった。また、フルクトースを導入した FLC およびアラビノース を導入した ALC については GLC に比べて低い吸着率を示していた。この結果から、官能 基として導入した糖の中の水酸基の量が B(III)および Ge(IV)の吸着に関係していることが わかった。(GLC=GALC=MLC > FLC=ALC)

#### [II] 超多孔性キトサン誘導体 OWOC を用いたレアメタル分離回収技術への応用

# 2.1 S<sub>x</sub>S キレート配位子をもつ EDTCC、あるいは S<sub>x</sub>N キレート配位子をもつ AETSC による貴金属イオンの吸着特性

EDTCC は全塩酸濃度領域で貴金属である Pd(II)、Au(III)および Pt(IV)に対して高い吸着

性能を示した。一方、ベースメタルである Cu(II)、Ni(II)、Cd(II)、Fe(III)、Co(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、EDTCC 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。AETSC についても吸着選択性については同様の結果が得られたが、吸着速度については EDTCC よりも AETSC の方が速い結果が得られた。

# 2.2 2-アミノチオフェノールを導入した CAPTC(架橋剤:クロロメチルオキシラン) および GAPTC(架橋剤:グルタルアルデヒド)による貴金属およびレアメタルの吸着特性 2.2.1 CAPTC および GAPTC による硝酸アンモニウム溶液からの貴金属の吸着選択性

CAPTC および GAPTC は、両吸着材とも硫黄と窒素を配位原子としたものであり、 CAPTC は架橋剤にクロロメチルオキシランを用いて合成した。また、GAPTC は架橋剤に グルタルアルデヒドを用いた。CAPTC と GAPTC を比較することにより、官能基のスペー サーの違いが貴金属の吸着に影響を与えるかについて検討した。貴金属である Pd(II)およ び Au(III)は、どちらの吸着材も pH の上昇に伴って徐々に吸着率が低下した。CAPTC と GAPTC はともにベースメタルの選択性の序列が Fe<sup>3+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Cd<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>>Co<sup>2+</sup> となった。

#### 2. 2. 2 CAPTC および GAPTC による塩酸溶液からの貴金属の吸着選択性

CAPTC による Pd(II)、Au(III)および Pt(IV)の吸着結果は、低塩酸濃度領域で高い吸着率 を示した。しかし、塩酸濃度の上昇に伴い、Pd(II)、Au(III)および Pt(IV)の吸着率が大きく 減少した。一方、GAPTC は Pt(IV)および Pd(II)は、塩酸濃度の上昇に伴い吸着率が減少し たが、CAPTC 程の減少はなかった。これは、両吸着材のスペーサー(架橋剤)が異なるこ とにより、配位子の自由度に差が生じたためであると考えられる。一方、ベースメタルで ある Cu(II)、Ni(II)、Fe(III)および Zn(II)は両吸着材とも、全塩酸濃度領域において吸着され なかった。これらの結果より、CAPTC および GAPTC は、貴金属イオンに高い選択性を持ち、貴金属イオンとベースメタルの選択的分離が可能であることが示唆される。

#### 2. 2. 3 CAPTC による Pd(II)および Pt(IV)の吸着における熱力学的考察

吸着等温線におよぼす温度依存性の結果をもとに、CAPTC による塩酸溶液からの Pd(II) および Pt(IV)の吸着の熱力学的考察を行った。Pd (II) および Pt(IV)の吸着はほぼエントロ ピーに依存していることがわかった。このことより、CAPTC による Pd(II)および Pt(IV)の 吸着機構は、CAPTC が有する窒素および硫黄原子により、安定な5員環構造でキレート形 成によって吸着されていると考えられる。

# 2.3 エポキシをグラフト重合した OWOC に2-アミノメチルピリジンを固定化したキトサン (GAMPC) によるレアメタル吸着特性

Fe(III)から Cu(II)の選択的な吸着分離が可能であった。また、酸性 pH 領域において Pd(II) に対して高い吸着率が示されたので、pH 0 以下での Cu(II)と Pd(II)の分離が可能である。 また、GAMPC の半値 pH が Cu(II)、Ni(II)、Co(II)、Pd(II)の全てで CLAC よりも酸性領域 側にシフトした。これは、グラフト重合により大量に導入された 2-アミノメチルピリジン によるキレート形成のためだと考えられる。

# 2. 4 超多孔性キトサン(OWOC)にイソチオウレアを固定化したキトサン誘導体 (POTUC) によるレアメタル吸着特性

全塩酸濃度領域において貴金属である Au(III)、Pd(II)および Pt(IV)に対して高い吸着率を 示した。また、既存の吸着剤では困難であると考えられていた Rh(III)についても 50~60% の吸着率を示し、Rh(III)に対する有効な吸着材であることが示唆された。一方で、Cu(II)、 Zn(II)、Co(II)、In(III)については全塩酸濃度領域においてほとんど吸着されなかった。これ より、ベースメタルからの貴金属イオンの選択的吸着が可能であると考えられる。

[III] パーフュージョンクロマトフィーの実用化を目指した数種の超多孔性ホスフィン 酸を固定化したキトサン誘導体(PPAC、DPAC および PHAC)によるレアメタルの吸着 特性とカラム分離

# 3.1 超多孔性キトサン(OWOC)にフェニルホスフィン酸固定化したキトサン誘導体 (PPAC)によるレアメタル吸着特性

PPAC による In(III)、Ga(III)、Cu(II)および Zn(II)の吸着実験では、ホスフィン酸の導入に より CLAC では見られなかった Ga(III)や Cu(II)に対する In(III)の吸着選択性の発現が確認 された。この吸着挙動は、キトサン由来のアミノ基の配位結合に加え、ホスフィン酸の水 素イオンと金属イオンの陽イオン交換反応による吸着であると考えられる。この結果より、 亜鉛精錬残渣からの In(III)と Ga(III)の分離・回収が期待される。さらに、最近太陽電池パ ネルに使用されているカルコパイライト系と呼ばれる CIS 系(Cu、 In、 Ga、 Se、 S な どを含む)廃棄物からの In(III)、Ga(III)、Cu(II)の分離材として期待される。

また、In(III)を吸着した PPAC から酸性溶離液を用いて脱離実験を行い、吸着材の再利用 を検討した結果、0.1 M の酢酸は約 56%の脱離率と比較的低い値を示したが、これを除く 殆どの溶液において比較的高い脱離率(約 78 – 90%)を示したことから、PPAC の再生およ び In(III)の回収が可能である。

## 3. 2 超多孔性キトサン OWOC にジエチレントリアミン型フェニルホスフィン酸を固 定化したキトサン誘導体 (DPAC) によるカラム法によるレアメタル吸着速度

超高速な流速の場合 ( $Q_s = 343 \text{ hour}^{-1}$ ) と吸着層体積の約 430 倍の In(III)溶液を破過する ことなく処理可能であり、更に  $Q_s = 116 \text{ hour}^{-1}$ では約 780 倍と非常に多量な In(III)溶液の処 理が可能であった。また、空間速度が減少するにつれて傾斜の急な破過曲線が得られた。 通常、固定相吸着における空間速度は大きくても1-10 hour<sup>-1</sup>程度で行われることが多いことから考えても、PPACは非常に迅速なパーフュージョンクロマト分離(PFC)の吸着材として使用できることがわかる。

次に、固定相に吸着した In(III)の回収を行うため脱離液として1 M 塩酸を用いて溶離を 行った。 $Q_{\rm S} = 103 \text{ hour}^{-1}$ で1 M 塩酸溶液を用いた場合は、流速が非常に速いにも関わらず、 初期 In(III)溶液の約 93 倍と非常に高い濃縮が可能であった。

# 3 超多孔性キトサン(OWOC)にホスフィン酸を固定化したキトサン (PHAC) によるレアメタル吸着特性

PHAC は回収の目的としている In(III)と Ga(III)に対して吸着量を示し、キトサンよりも 低 pH 領域で吸着された。PHAC による硝酸アンモニウム溶液からの金属イオンの吸着で は、pH0.5 で最大 71.9%の差が生じ、pH-0.1 から 1 の範囲では In(III)と Ga(III)の分離が可 能であることが明らかとなった。pH3 では、亜鉛(II)が大過剰に存在する溶液中からでも 1 回の吸着で In(III)と Ga(III)を 100%吸着できることが明らかとなった。また、脱離実験で は、1 N の塩酸で 89.3%の高い脱離率が見られた。よって、PHAC の再生および In(III)の 回収は可能であると考えられる。

# [IV] パーフュージョンクロマトグラフィーの実用化を目指した超多孔性 8-キノリノール キトサン誘導体(QNOC)によるレアメタルおよび貴金属の吸着特性とカラム分離

### 4. 1 超多孔性キトサン(OWOC)に 8-キノリノールを固定したキトサン誘導体(QNOC) の吸着特性

1M 硝酸アンモニウム溶液からの吸着実験では、pH が高くなるにつれてほとんどの金属イオンの吸着率の増加がみられ、陽イオン交換反応を伴ったキレート形成反応によって 吸着されていると思われる。官能基にフェノール性の水酸基を持つ QNOC の In (III)および Ga (III)の吸着挙動は CLAC とは異なり、CLAC よりも低 pH 側より吸着され始めた。QNOC における Ga (III)の吸着は、 $pH_{eq}=0.53$  で 45%を示しているが、In (III)は 1%以下の吸着し か示さなかった。このことから、 $pH_{eq}=0.53$  以下であれば、In (III)と Ga (III)が同時に存在 する溶液中から Ga (III)のみ選択的に拐取することが可能であることが示唆される。

塩酸溶液からの吸着実験では、In(III)、Ga(III)、Cu(II)、Ni(II)およびFe(III)はどの金属 も塩酸濃度が1 mol dm<sup>-3</sup>以下の低塩酸濃度領域でのみ吸着し、高塩酸濃度領域では全く吸 着されなかったのに対し、貴金属である Pd(II)、Au(III)および Pt(IV)は低塩酸濃度領域で高 い吸着率を示した。また Rh(III)は低い吸着率ではあるが全領域で吸着を示した

#### 4. 2 QNOC による Pd(II)の吸着速度機構

バッチ法による吸着速度機構について、見かけの吸着速度定数に及ぼす水素イオン、塩 化物イオン、回転数の影響を調べ、固定化されたキノリノールとパラジウムの塩化物錯体 の反応が律速段階であり、その反応速度定数 k<sub>R</sub>=0.12[s<sup>-1</sup>]であった。これは吸着材の大きな 貫通孔により、細孔内拡散律速よりも反応律速となったものと推定され、高い吸着速度を 示した QNOC の実用化が期待される。

#### 4. 3 QNOC によるパーフュージョンクロマトグラフィー

 $Q_{\rm s}$  = 460 hour<sup>-1</sup>と超高速な流速の場合は吸着層体積の約 630 倍の Pd(II)溶液を破過することなく処理可能であり、更に  $Q_{\rm s}$  = 46hour<sup>-1</sup>では約 2060 倍と多量な Pd(II)溶液の処理が可能であった。また、空間速度が減少するに伴って傾斜の急な破過曲線が得られた。通常、固定相吸着における空間速度は 10 hour<sup>-1</sup> 程度で行われることが多い。これと比較するとQNOC 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。したがって、QNOC はパーフュージョンクロマトグラフィー用の吸着剤としての利用が可能であった。

また、脱離実験においては 0.1 mol dm<sup>-3</sup>チオ尿素溶液を用いた場合、 $Q_{\rm S}$  = 130 hour<sup>-1</sup>のと

きパラジウム(II) 溶液を約 360 倍に濃縮可能であった。チオ尿素-塩酸による QNOC-パラジウム(II) 錯体からのパラジウム(II) の脱離速度は非常に迅速であると考えられる。 吸着と脱離の物質収支から脱離率をそれぞれ算出したところ、 パラジウム(II)の脱離量は 0.083 mol となり吸着した Pd(II)の 99.2%が回収された。

# [V]キトサンを出発物質とした銅鋳型ピリジルメチルキトサン誘導体(CuIPMC)の吸着特性

CuIPMC は Pd(II)および Au(II)に対して pH 5 までほぼ 100 %の吸着率を示し、中性付近 でも 40 %を超える吸着率を示した。CuIPMC は硝酸アンモニウム系において平面四配位構 造の金属に高い親和性を示し、Ni(II)に対して pH 3 付近で 90 %を超える吸着率を示した。 これは、生体高分子であるキトサンが鋳型イオンのサイズを認識するのではなく、PMC と 金属が形成する錯体の構造を認識していることが明らかとなった。PMC および CuIPMC を用いた銅の吸着等温線の温度依存性を測定した結果、PMC および CuIPMC の Cu(II)吸着 反応は *AS* に依存していると考えられる。また、CuIPMC の *AG* 値は PMC の *AG* 値より 小さいことから CuIPMC は、PMC より Cu(II)を吸着する反応が進行し易いことが示唆され、 鋳型効果によるものと判断される。

#### [VI] 架橋キトサンコーティングフィルターの開発と ITO エッジング廃液からの In(III)お

#### よび Sn(IV)の高速回収

新たに開発した「キトサンコーティングフィルター」による ITO のエッチィング溶液からのインジウムおよびスズの分離回収について検討した。

#### (1) 架橋キトサンコーティングフィルターの調整

架橋キトサンコーティングフィルターの合成は、まず、コットンフィルターをキトサ

ンの酢酸溶液中に含浸させ、その後、このフィルターを水酸化ナトリウム水溶液に含浸さ せることによってフィルターにキトサンをコーティングした。その後、架橋剤であるエピ クロロヒドリンを用い「架橋キトサンコーティングフィルター」を調製した。

キトサンをコーティングしたコットン糸によるインジウムの飽和吸着量は、架橋キト サン樹脂である CLAC とほとんど同じであった。浸漬するよりも通液することによって3-5 倍も吸着速度が速くなることが分かった。

#### (2) 架橋キトサンコーティングフィルターによる ITO エッヂング液再生への応用

ITO のエッチング廃液は In(III)とその 1/10 の濃度の Sn(IV)の金属イオンが 5%のシュ ウ酸溶液に溶解したものである。まず In(III)を吸着する際に共存する Sn(IV)がどのような 影響を及ぼすかを調べるために吸着質として In(III)の単一溶液と In(III)と Sn(IV)の混合溶 液 (In(III): 150 ppm、 Sn(IV):15 ppm、 溶液: 1 dm<sup>3</sup>、流量: 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)を用いた。こ れらの金属は同時に定量的に吸着され、In(III)/Sn(IV)の分離はフィルターから脱離の段階 で 1N-NaOH より分離・回収された。

#### (3) 架橋キトサンコーティングフィルターの再利用

インジウムの脱離剤として1 mol dm<sup>-3</sup> HCl を用い、同じフィルターを用いて吸着および 脱着を行い、吸脱着能力を検討した。結果より、吸着率および脱着率は10回行っても、ほ ぼ同じ値となり、本キトサンコーティングフィルターが再利用できることが明らかとなっ た。

#### 研究発表

#### (1) 論文発表(論文題目、著者、発表誌名、巻号、頁、発行年)

1. Adsorption of sulfur-containing amino acid vitamin on silver (I) immobilized chelating resin, T. Oshima, Y. Yamanaka, K. Ohe, Y. Baba, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **16**, 67-77 (2009/6)

2. Extraction Equilibria of Indium(III) with New Alkylated Proline Derivatives, S. Kanemaru, T. Oshima, Y. Baba, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **16**, 56-66 (2009/6)

3. Adsorption and concentration of histidine-containing dipeptides using divalent transition metal immobilized chelating resin, T. Oshima, H. Tachiyama, K. Kanemaru, K. Ohe, Y. Baba, *Sep. Purif. Technol.*, 70, 79-86 (2009/11/19)

4. Synthesis of Thioether-Anchored Porous Chitosan Microspheres with Large Pores and Its Application to Recovery of Precious Metals, Y. Baba, Y. Kanai, K. Ohe, T. Oshima, *Chemeca 2009* (2009/9/27)

5. Selective recovery of histidine-containing dipeptides by ultrafiltration based in metal affinity interaction, K. Kanemaru, T. Oshima, Y. Baba, *React. Func. Polym*,**70**,103-109 (2010/2)

6. Synthesis of N-2-Ethylhexylurea and Its Selective Extraction Equilibria of
Palladium(II) and Gold(II), Y. Baba, Y. Kanai, S. Kanemaru, T. Oshima, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, 17, 195-207 (2010)

7. Synthesis of Phosphonic Acid and Selective Extraction of Indium(III) and Gallium(III) from Acidic Media Containing Zn(II), A. Koshimoto, T. Oshima, K. Ohe and Y. Baba, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **18**, 137-147 (2011)

8. Extraction Mechanism of Cobalt(II) Using an Alkylated Histidine Extractant in an Ionic Liquid System, H. Morizono, T. Oshima and Y. Baba, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **18**, 181-186 (2011)

9.カニやエビの殻から得られるキチン・キトサンを活用した廃電子機器からのレアメタルの高選択的回収技術の開発,馬場由成,環境資源工学会シンポジウム「リサイクル設計と

分離精製技術」(第22回:資源戦略における有価金属回収のための分離精製技術エコマテ リアル・フォーラム資料集別刷り), pp.24-30 (2011)

10. 未利用水産資源の利活用の吸着分離技術による資源循環の接点,大島達也,馬場由成、 ぶんせき,10,589-592 (2011)

1 1. Phosphorylated bacterial cellulose for adsorption of protains, T. Oshima, S. Taguchi, K. Ohe, Y. Baba, *Carbohydr.polm*, **83**(2), 953-958(2011/02)

12. ゼオライトによるバイオエタノール吸着特性と発酵への影響,前田正太,黒木久仁子,大榮薫,大島達也,馬場由成,化学工学論文集,**37**(3),223-228(2011/03/24)

1 3 . A quantitative consideration for template effect of Palladium(II) using N-(pyridlmethyl) chitosan , Y.Baba, Solv.Extr.Ion Exch, 29,509-517(2011/04)

1 4. Extraction Mechanism of Cobalt(II) Using an Alkylated Histidine Extractant in an Ionic Liquid System, H.Morizono, T. Oshima and Y. Baba, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **18**, 181-186, 2011/5/11

1 5. Synthesis of Phosphonic Acid and Selective Extraction of Indium(III) and Gallium(III) from Acidic Media Containing Zn(II), A. Koshimoto, T. Oshima, K. Ohto and Y. Baba, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **18**, 137-147, 2011/5/11

1 6. Selective adsorption of bioethanol on activated carbons prepared from lignin, S. Maeda, Y. Baba, *The 3rd Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry* (AOC-3)(2011/12/4)

1 7. Preparation of activated carbon from lignin and its application to methane storage,
Y. Baba, *The 3rd Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry* (AOC-3) (2011/12/4)

1 8. Recovery of precious metals on chitosan microspheres with large pores containing N and S donor atoms, Y. Baba, *The 3rd Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry* (AOC-3)(2011/12/4)

1 9. Selective recovery of precious metals using chitosan derivative microspheres with large pores incorporating hydroxyquinoline, M. Toda, Y. Baba, *The 3rd Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry* (AOC-3)(2011/12/4)

#### (2)学会発表(発表題目、発表者、学会名、発表年月日)

1. アルキルピラゾールによる酸溶液からの貴金属の抽出特性, 腰本 旭, 大島達也, 馬場由 成, 第46回化学関連支部合同九州大会, 2009/07/11

2. 新規ゲル型抽出剤の合成とそのパラジウムによる抽出平衡,大塚猛,岩熊美奈子,馬場 由成,第46回化学関連支部合同九州大会,2009/07/11

3. 硫黄および窒素を有する新規吸着樹脂の合成と貴金属の吸着挙動の解明, 益留和恵, 岩 熊美奈子, 馬場由成, 第46回化学関連支部合同九州大会, 2009/07/11

4.豪州産ロブスターからのキチン質新規製造プロセスの開発, 岩熊美奈子、Spas Korev、 大榮薫, 大島達也, 馬場由成, 化学工学会 第 41 回秋季大会, 2009/09/16

5. 超多孔性新規キトサン誘導体の合成と廃電子機器からの貴金属の回収,前田香織、大島 達也、馬場由成,第2回化学工学3支部合同北九州大会,2009/10/30

6. ピラゾールのアルキル誘導体の合成と各種酸性溶液からの貴金属の抽出特性, 腰元旭、 大島達也、馬場由成, 第28回溶媒抽出討論会, 2009/11/20

7. ヒスチジンをキレート配位子とした抽出剤におけるコバルトおよびリチウムの抽出特性, 森園浩郁、大島達也、馬場由成, 第 28 回溶媒抽出討論会, 2009/11/20

8. アミノ酸のアルキル誘導体の合成と金属イオンの抽出および膜輸送,金丸慎太郎、大島 達也、馬場由成,第 28回溶媒抽出討論会,2009/11/20

9. IMAC 法で食品バイオマスから回収されたアミノ酸による重金属汚染土壌の洗浄,大島 達也、金丸兼三、安永敦子、大榮薫、馬場由成,化学工学会 第75年会,2010/03/18

10. 硫黄原子を有したゲル型抽出剤の合成とパラジウム(II)の抽出平衡, 岩熊美奈子、大塚孟、馬場由成, 化学工学会 第75年会, 2010/03/18

11. チオアニリンを有する新規吸着剤の合成と金(III)および白金(IV)の吸着平衡, 益留和 恵、岩熊美奈子、馬場由成, 化学工学会 第75年会, 2010/03/18

12. キチンを原料としたキトサン樹脂の合成と Mo, V および W の高選択的吸着, 鹿田 潤平、大島達也、馬場由成、工藤優一, 化学工学会 第75年会, 2010/03/18

13. EDTA-キトサン誘導体の新規調製法の開発と金属イオンの回収および悪臭成分の除去, 吉丸昌吾、大島達也、馬場由成, 化学工学会 第75年会, 2010/03/18

14. ヒスチジンを配位子とした抽出剤含浸樹脂による金属吸着,石坂翔, 大島達也, 馬 場由成,第47回 化学関連支部合同九州大会,2010/07/10

1 5. Preparation of Impregnated Resin Containing 2-Dodecylthiomethylprydine and its Adsorption Properties for Palladium(II), M. Iwakuma, T. Minami, Y. Baba, 5th International Conference on Ion Exchange, 2010/07/18

1 6. Preparation of Crosslinked Chitosan from Chitin and Its Selective Adsorption of Oxoanions, Y. Baba, J. Shikada, Y. Kudo, T. Oshima, 5th International Conference on Ion Exchange, 2010/07/18

17. 窒素原子を含むジアルキル複素環式化合物による貴金属イオンの抽出平衡,金丸慎太郎,馬場由成,大島達也,岩熊美奈子,有馬明美,化学工学会第42回秋季大会,2010/09/06

18. キトサンをコーティングしたカートリッジフィルターによるエッチング廃液からの インジウムの回収技術の実用化, 鹿田潤平, 大島達也, 馬場由成, 高田義則, 化学工学会第 42回秋季大会, 2010/09/06

19. バイオマスを利用した灯油中からの硫黄化合物の除去剤の開発とその実用化,戸田将司,大島達也,馬場由成,化学工学会第42回秋季大会,2010/09/06

20. (基調講演)溶媒抽出法を用いたレアメタルのリサイクル技術・その課題と展望, 馬場由成, 化学工学会第42回秋季大会, 2010/09/06

21. (招待講演)キチン・キトサンを活用した廃電子機器からのレアメタルの高選択的回収 技術の開発,馬場由成,資源素材学会、2010/9/11~13 22. 蟹殻から得られるキチンを出発原料とした架橋キトサンの新規合成法の開発と陰イ オン交換体としての応用, 鹿田潤平, 工藤優一, 大島達也, 馬場由成, 第3回化学工学3支 部合同徳島大会, 2010/10/23

23. キチンを素材とした架橋キトサン樹脂の合成と Mo, V および W の吸着特性, 鹿田潤 平, 工藤優一, 大島達也, 馬場由成, 2010 年日本化学会西日本大会, 2010/11/06

24. アルキルヒスチジン抽出剤によるイオン液体系での金属抽出特性,森園浩郁,大島達 也,馬場由成,2010年日本化学会西日本大会,2010/11/06

25. 新規ジアルキルアミノフォスフィン酸の合成とインジウム(Ⅲ)およびガリウム(Ⅲ)の 高選択的抽出特性,腰本旭,大島達也,馬場由成,2010年日本化学会西日本大会, 2010/11/06

26. アルキルヒスチジン抽出剤の金属抽出特性とイオン液体抽出系への応用, 森園浩郁, 大島達也, 馬場由成, 第29回溶媒抽出討論会, 2010/11/26~27

27. ホスフィン酸型抽出剤を含有した真球状ポリマーの合成と有価金属回収プロセスへの応用,腰本旭,松尾直樹,大島達也,馬場由成,第29回溶媒抽出討論会,2010/11/26~27

28.ホスホン酸系新規抽出剤の合成とZn(Ⅱ)からのIn(Ⅲ)およびGa(Ⅲ)の選択的抽出,腰本旭,大島達也,馬場由成,第29回溶媒抽出討論会,2010/11/26~27

29. アニリン誘導体による貴金属の高選択的抽出および吸着,金丸慎太郎,大島達也,馬 場由成,岩熊美奈子,第29回溶媒抽出討論会,2010/11/26~27

30. D2EPHA による金属抽出系におけるアミノ酸のマスキング効果,石坂翔,大島達也, 馬場由成,第29回溶媒抽出討論会,2010/11/26~27

31. (招待講演)カニやエビの殻から得られるキチン・キトサンを活用した廃電子機器から のレアメタルの高選択的回収技術の開発,馬場由成,第22回 資源戦略における有価金属回 収のための分離精製技術,エコマテリアル・フォーラム都市鉱山開発研究会IV,2011/02/16

32. 蟹や海老の殻を利用したレアメタルの高選択的分離剤の開発とその応用,戸田将司, 大島達也,馬場由成,化学工学会,2011/3/22 3 3. Concentration of Bioethanol Using Activated Carbons Prepared from Lignin, S. Maeda, T. Oshima, Y. Baba, The 9th Japan/Korea International Symposium on Resouces Recycling and Materials Science, 2011/5/31

3 4. Preparation of activated carbon from lignin and its application to methane storage medium by adsorption, T. Yoshida, T. Oshima, Y. Baba, The 9th Japan/Korea International Symposium on Resouces Recycling and Materials Science, 2011/5/31

3 5 . Synthesis of tetra-alkylated piperazine and its selective extraction for cadmium(II) over zinc(II) from hydrochloric acid, C. Aso, T. Oshima, Y. Baba, The 9th Japan/Korea International Symposium on Resouces Recycling and Materials Science, 2011/5/31

3 6. Effect of histidine in aquepus phase on extraction of metal ions with D2EHPA,
T. Oshima, S. Ishizaka, Y. Baba, 19th International Solvent Extraction Conference,
2011/10/3~7

3 7. Syntesis of a New Adsorbent by Sol-Gel Method and Its Application to Recovery and Separation of Precious Metals, Y. SASAKI, T. OSHIMA, Y. BABA, 9th International Conference on Separation Science and Technology (2011/11/3)

38. Removal of Sulfer-conteining Compounds in Kerosene Using Activated Carbons Prepared from Biomass Wastes, M. TODA, T. OSHIMA, Y. BABA, 9th International Conference on Separation Science and Technology (2011/11/3)

3 9. Effect of pH, Ionic Srength, Coexsing lons on Arsenic Adsorption Using Magnetite, K. OHE, Y. TAGAI, T. OSHIMA, Y. BABA, 9th International Conference on Separation Science and Technology (2011/11/3)

4 0. Highly Selective Extraction of Tungsten(VI), Molybdenum(VI) and Vanadium(V) with *1,3-Di-o-*Tolyguanidine C. ASO, T. OSHIMA, Y. BABA, 9th International Conference on Separation Science and Technology (2011/11/3)

4 1. Selective Extraction of Lysine-rich Proteins by Formation of Supramolecular Complex with Macrocyclic Compounds, T. OSHIMA, K. OHE, Y. BABA, 9th International Conference on Separation Science and Technology (2011/11/3) 4 2. Recognition and Enchancement of Peroxidase Activity for Cytochrome c using Carboxylic Acid Ligands, K. ONO, T. OSHIMA, Y. BABA, 9th International Conference on Separation Science and Technology (2011/11/3)

4 3. Selective Adsorption of Bioethanol on Activated Carbons and High-Shlica Zeolites
S. MAEDA, K. KUROKI, T. OSHIMA, Y. BABA, 9th International Conference on Separation Science and Technology (2011/11/3)

4 4. Enchancement of Water Dispersibility of Coenzyme Q10 Via the Complexation with Albumin Hydrolysate, N. MATSUSHITA, T. OSHIMA, Y. BABA,9th International Conference on Separation Science and Technology (2011/11/3)

4 5. Adsorption bihavior of Ga(IV)and B(III)on glucose-immobilized chitosan derivative, S. ISOGAWA, T. OSHIMA, Y. BABA, 9th International Conference on Separation Science and Technology (2011/11/3)

4 6. Characteristics of Heme Iron Preparation from Fish Blood of Cultured Yellowtail, M. TODAKA, T. OSHIMA, K. OHE, Y. BABA, 9th International Conference on Separation Science and Technology (2011/11/3)

47. 銅(II)鋳型キトサン樹脂の調製と銅とパラジウムの高選択的吸着,小鶴和平,大島達 也,馬場由成,第27回日本イオン交換研究発表会・第30回溶媒抽出討論会,2011/11/25

48.キノリン環およびポリフェノール基を導入した超多孔性キトサンマイクロスフィア ーによるレアメタルの分離・回収,戸田将司,大島達也,馬場由成,第27回日本イオン交 換研究発表会・第30回溶媒抽出討論会,2011/11/25

49. ゾル・ゲル法による窒素を配意原子とするシリカ誘導体の調製と貴金属・レアメタル分離回収への応用, 佐々木雄史, 大島達也, 馬場由成, 第27回日本イオン交換研究発表 会・第30回溶媒抽出討論会, 2011/11/25

50. ポリオール類を導入したキトサン誘導体の合成とGe(Ⅳ)およびB(Ⅲ)の吸着特性,五十川翔,大島達也,馬場由成,第27回日本イオン交換研究発表会・第30回溶媒抽出 討論会,2011/11/25 51. 超多孔性キトサン微粒子を基体とした高選択的分離材の開発と廃電子機器からの貴 金属の回収, 戸田将司, 大島達也, 馬場由成, 化学工学3支部合同福井大会, 2011/12/08

(3) 特許

- 出願番号 2009-022879
   発明の名称 金属イオンの抽出剤、及び抽出方法
- 2. 出願番号 2009-022864
   発明の名称 金属イオンの抽出剤、並びにそれを用いた吸着方法
- 3. 出願番号 2009-37123発明の名称 アルキルピラゾールによる金属イオンの選択的回収
- 4. 出願番号 2009-114732
  - 発明の名称 キチンを出発源とした架橋キトサンによるモリブデン、タングステン、 およびバナジウムなどのオキソニウムアニオンの回収方法
- 5. 出願番号 2009-163212
   発明の名称 バイオマス廃棄物由来の複合活性炭の製造方法及びこれを利用した
   メタンガス貯蔵材
- 6. 出願番号 2009-197768発明の名称 シュウ酸含有溶液からのインジウムの回収方法
- 7. 出願番号 2010-022140発明の名称 球状炭酸カルシウムの製造方法
- 8. 出願番号 2010-024534
   発明の名称 リグニンを原料とする高比表面積活性炭、及びそれを含む 低級アルコール用吸着材
- 9. 出願番号 2010-253852

発明の名称 アルキルアミノリン化合物及び金属抽出剤

10. 出願手続き中 (平成23年3月29日)

発明の名称 超多孔性・真球状 8-キノリノール化キトサン微粒子による貴金属および ガリウムの選択的回収

#### (4) 表彰

表彰年月日:平成23年4月11日

表彰名称:文部科学大臣賞

表彰業績名:「生物構造体に学ぶ高性能分離材の創製とその応用に関する研究」 表彰主催団体名:文部科学省

#### 謝辞

本研究プロジェクトのお陰で地方大学では特に不足していた研究環境を整えることがで き、また国際学会への参加など、研究体制を充実させることができました。本当にありが たく思っています。研究についてはまだまだ未完成ではありますが、そのほとんどが研究 計画通りに進んだと思っています。莫大な基礎データおよび応用のデータを獲得すること ができました。今後はこれを基にさらなる研究の発展を目指しています。

「科学技術立国日本の復活」を願い、最大限の努力をしていきたいと思っています。

宮崎大学工学部物質環境化学科

研究代表者 馬場由成