

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26281046

研究課題名(和文) 廃電子機器リサイクル副産物であるAs,Sb,Seの高選択的バイオ吸着素子の開発

研究課題名(英文) Development of new bio-adsorption elements with high selectivity for As,Sb, Se of by-products in the recycle process of the electronic wastes

研究代表者

馬場 由成 (Baba, Yoshinari)

宮崎大学・工学部・研究員

研究者番号：20039291

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマスを利用して新規吸着剤の開発を行い、As,Sb,Seの吸着選択性と化学構造との関係を明らかにし、さらにイオン鑄型法による吸着選択性がイオンサイズではなく錯体構造の認識によることを見い出した。配位子としてプロパンジオールなどを有するキトサン誘導体を合成し、As,Sb,Seに対する吸着挙動を調べ、グルコースを付加させたGLCと比較した結果、低pH領域でSbに対して高い吸着能を示した。また、低濃度の塩酸、硝酸および硫酸溶液中からSbに対して高い吸着能を示した。これらの吸着材によるSbの熱力学的解析や吸着平衡について検討し、さらにナノファイバーを作製し、高い吸着速度を示すことを見い出した。

研究成果の概要(英文)：New adsorbents using chitosan with the primary amine were developed to elucidate the relationship between their chemical structures and selectivity for As,Sb,and Se. We also found that the chitosan derivatives prepared by the ion-imprinting method recognized not the ion-size but the complex structures with target metal ion. The chitosan derivatives with the through-pores also obtained by an emulsion method, exhibited the high selectivity for As and Sb while Se was almost not adsorbed. Especially chitosan derivatives with the throughpores achieved the velocity of 50-500 folds over a conventional space velocity when they were used as adsorbents for a perfusion chromatography. In addition,coated-chitosan derivatives filter was prepared by a electrospinning method, and the novel technique for selective recovery of As and Sb from industrial wastes was established using the nanofiber filter.

研究分野：工学

キーワード：廃棄物再資源化 環境材料 反応・分離化学 分子認識 環境技術

1. 研究開始当初の背景

第二次資源ナショナリズムのため、資源需要の拡大や鉱物高付加価値化や国内精練の義務化、鉱石の輸出規制が行われている。このことが原因で、資源の価格が高騰し、2014年1月に未加工鉱石の輸出が禁止されている。我が国は、鉱山資源の不足により希少金属や貴金属等を海外からの輸入に依存しており、幅広い産業分野において必須の素材となっている貴金属や希少金属は2050年までに現有埋蔵量を使い切り、埋蔵量ベースをも超えてしまうと言われている。よって、金属資源の安定供給の確保は、先端技術産業分野にとって緊急の課題となっている。例えば、希少金属であるアンチモンはプリント基板や液晶ディスプレイの難燃助剤、ガラスの清澄剤として微量に使用されているが、肝機能や脊髄への影響、発がん性があるといった報告がされている。アンチモンは半金属に分類され、半金属元素であるヒ素やセレンなどと同様に人体に有害である。また、これらは性質が類似しているため相互分離が課題である。

金属の回収手段として化学沈殿法、溶媒抽出法及び吸着法がある。化学沈殿法は、最も経済的な方法であるが、希薄濃度の溶液では効果が十分に発揮されず、多量の試薬や手順が必要である。溶媒抽出法は、大量の有機溶媒を用いるため溶媒の処理が必要であり、環境問題の原因となる。一方、吸着法は希薄金属濃度での金属回収に最も適した方法である。近年では、工業的・経済的及び未利用資源有効利用の観点から、金属吸着分野において、バイオマス廃棄物から得られる「キトサン」のような素材が注目されている。蟹や海老殻から得られる「キトサン」は、窒素を含む天然多糖類であるが、 $\gamma$ 線、強酸・強塩基にもびくともしない。キトサンのアミノ基は金属イオンと高い親和性を示し、このアミノ基を起点として新たなキレート形成機能を付与した高機能性(高選択性・高容量・高速吸着)キトサン誘導体の開発が期待される。

2. 研究の目的

本研究は、殆ど鉱物資源のない日本でリサイクルが必須と考えられる砒素・セレン・アンチモン等の「半金属」に着目し、使用済みの廃電子機器等からの高効率な回収プロセスを構築するために、「高機能性キトサン誘導体」を開発し、バイオマス廃棄物の資源化と金属資源循環システムの構築を同時に達成することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、「キトサン」を出発原料とした新たな吸着材を開発し、それらのAs(III, V)、Se(IV, VI)及びSb(III, V)の吸脱着挙動を評価した。

高機能性キトサン誘導体の合成

キトサンを出発原料とし、キトサンの持つアミノ基に化学修飾を施した新規吸着剤を

合成した。導入する配位子の化学構造として水酸基に着目し、アミノプロパンジオール型キトサン(APDC)、モノオール型キトサン(HAC)及びカテコール型キトサン(CACC)をそれぞれ合成した。

半金属イオンの吸脱着特性評価

合成した吸着材を用いて、砒素・セレン・アンチモン等の半金属イオンの吸着性能を評価した。具体的には、金属イオン吸着に及ぼすpH、接触時間、塩酸・硝酸・硫酸等の酸濃度、温度の影響を検討した。pH及び酸濃度依存性は吸着選択性、接触時間の影響は吸着速度、温度依存性は吸着等温線による吸着容量及び熱力学パラメータをそれぞれ評価した。また、各種脱離剤を用いて吸着後の脱離実験についても検討した。

4. 研究成果

高機能性キトサン誘導体の合成

出発原料にキトサン(CLAC)を用い、配位子としてプロパンジオール、ヒドロキシアセトン、カテコールを導入した新規な吸着材を開発した(Fig.1)。

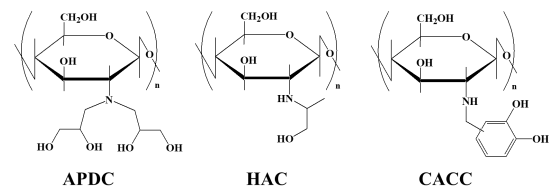


Fig.1 Chemical structures of APDC, HAC and CACC.

官能基量の定量結果および、計算で求めたキトサン誘導体の理論分子量より算出した官能基量を Table 1 に示す。アミノ基とアルコール性水酸基を有する CLAC~GLC は  $q$  (idial)と近い値をとった。このことより、合成による分子量の増加が確認され、単位吸着材当たりの水酸基量の増加が期待できる。CACCにおいて、NaOHの滴定量は  $3.59 \text{ mmol g}^{-1}$  となった。カテコールには解離性水酸基が2つ存在するので、その官能基量は  $1.79 \text{ mmol g}^{-1}$  であると考えられる。

Table 1 Adsorption capacities of sodium hydroxide solution and hydrochloric acid.

Adsorbent	$q$ (idial) [mmol g <sup>-1</sup> ]	$q$ (obs) [mmol g <sup>-1</sup> ]
CLAC	4.03	4.38
APDC	2.53	2.42
GLC	2.43	2.13
HAC	3.27	$5.69 \times 10^{-1}$
CACC	5.34	3.59

半金属イオンの吸脱着特性評価

アミノ基のみを官能基に有するCLACではAs(III, V)、Se(IV)、Sb(III, V)は吸着されなかった。2 < pH < 6においてAs(III, V)、Se(IV)、Sb(III, V)はアニオン種(H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SbO(OH)<sub>4</sub>として存在し、プロトン化したアミノ基(pKa 6.5)と静電的に吸着すると考えられる。これらのアニオン種が吸着されなかった理由として、吸着種に対して104倍の硝酸イオンが存在し、静電的な吸着が阻害されたことが考えられる。今回開発した吸着材は、pH領域でSb(III,V)に対してその吸着能力を発現した。Fig.2に各吸着材におけるSb(III,V)の吸着挙動を示す。Sb(III)についてはpHの上昇とともに吸着される傾向を示した。また、CACCにおいては、2 < pH < 8のpH領域でSb(III)が吸着した。Sb(III)は高pH条件においてポリオール分子中の隣り合う2つの炭素に結合した水酸基2つが2組、合計4つの水酸基との安定な錯体を形成することが報告されている。よってGLC, APDC及びCACC

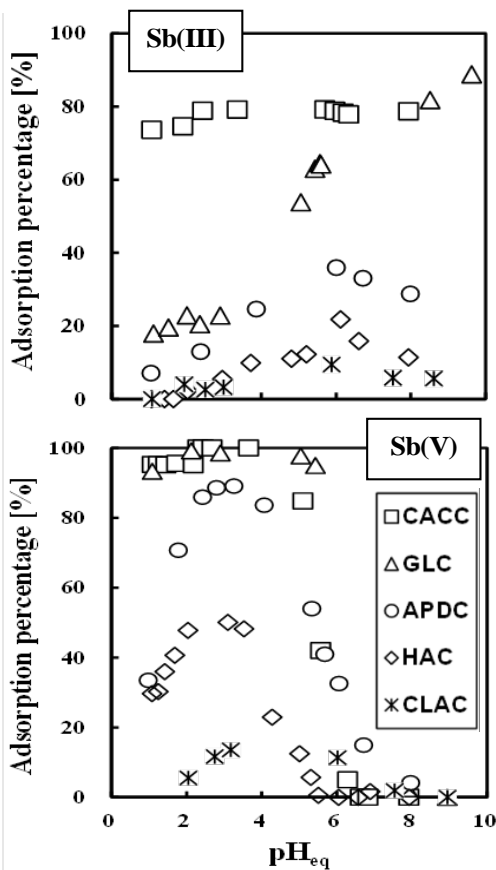


Fig.2 Effect of pH on adsorption percentage of Sb(III,V) on various adsorbents.

において、Sb(III)が錯形成可能な水酸基量を有していることが推察された。今回調査した吸着材において、Sb(V)はpH < 6で吸着した。アミノ基のプロトン化領域での吸着であり、pH6前後での吸着率の減少がみられた。よって、Sb(V)の吸着には、プロトン化したアミノ基との静電的相互作用と、さらにアミノ基近傍の水酸基の存在、隣り合う2つの炭素に結合した水酸基の存在が、吸着能力の向上に起因していることが示唆された。

Fig.3にAPDC, HAC, GLCおよびCACCによる塩酸溶液からのSb(V)吸着の経時変化を示す。Fig.3に示されるように、Sb(V)の吸着時

間はいずれの吸着材においても2時間程度で平衡に達することが示され、迅速な分離プロセスへの期待が高まった。

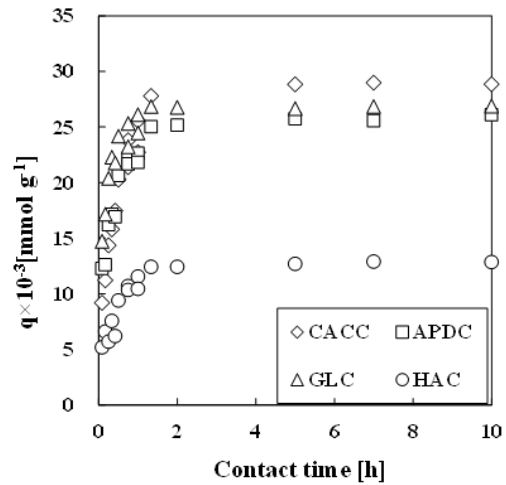


Fig.3 Effect of contact time on adsorption percentage of Sb(V) ions from 0.1 M HCl.

Fig.4にそれぞれAPDCによる塩酸、硝酸、硫酸溶液からのAs(III, V)、Se(IV, VI)、Sb(III, V)の吸着選択性を示す。塩酸領域ではSe(IV, VI)、Sb(V)が吸着された。これは、低酸濃度領域において、Sb(V)イオンがSbCl<sub>n</sub>(OH)<sub>6-n</sub><sup>-1</sup>の組成で表されるアニオンとなっており、プロトン化したアミノ基と近傍水酸基との錯形成によるものであることが考えられた。塩酸濃度の上昇に伴いその吸着率は減少し、5 mol dm<sup>-3</sup>の塩酸中ではSe(IV)に対して高い吸着率を示した。金属溶液のマトリックスを硫酸溶液や硝酸溶液に変更することで、Se(IV, VI)は幅広い領域で吸着されず、低酸濃度領域でSb(V)のみの選択的吸着が可能であった。これは、Se(IV, VI)がアミノ基との静電相互作用により吸着が支配されており、硝酸および硫酸イオンとの競争反応において不利であることが原因であると考えられる。GLC、HACおよびCACCにおいてもAPDCと同様に0.1Mの酸溶液中でSb(V)が吸着され、硝酸、硫酸溶液中でその選択性の向上がみられた。

Fig.5に基づいてTable2に各吸着材におけるSb(V)の最大吸着量及び熱力学パラメータの算出結果を示す。

Table 2 Thermodynamic parameters in the adsorption of Sb(V) on APDC, CACC, GLC and HAC at temperatures of 283, 303 and 323 K.

Adsorbats	T [K]	q <sub>max</sub> [mmol g <sup>-1</sup> ]	K <sub>L</sub> [dm mmol <sup>-1</sup> ]	ΔG <sup>0</sup> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	TΔS <sup>0</sup> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	ΔH <sup>0</sup> [kJ mol <sup>-1</sup> ]
APDC	293	0.127	17.1	-6.92	14.17	
	303	0.141	16.3	-7.03	14.28	7.25
	323	0.149	13.1	-6.91	14.16	
GLC	293	0.143	21.7	-7.5	20.39	
	303	0.144	16.8	-7.1	19.99	12.89
	323	0.124	13.1	-6.09	19.79	
HAC	293	0.031	9.76	-5.55	-7.13	
	303	0.029	9.19	-5.59	-7.09	-12.68
	323	0.019	15.20	-7.31	-5.37	
CACC	283	0.152	38.8	-8.61	-2.91	
	303	0.161	45.6	-9.62	-1.9	-11.52
	323	0.153	71.7	-11.47	-0.05	

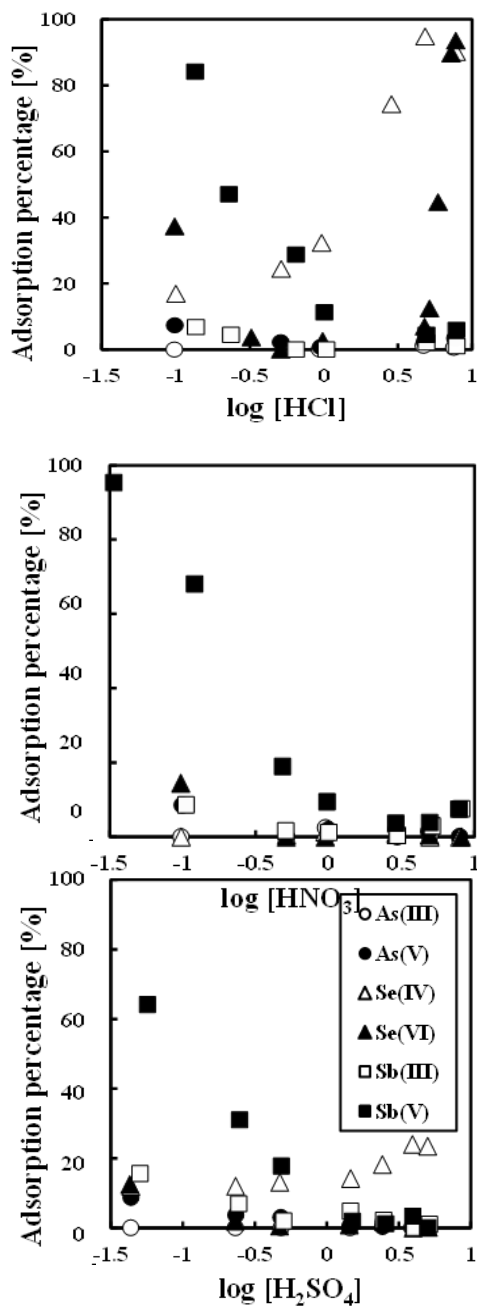


Fig.4 Effect of concentration of hydrochloric acid, nitric acid and sulfuric acid on adsorption percentage of various metal ions (As(III,V), Se(IV, VI), Sb(III,V)) on APDC.

APDC 及び GLC において、 $G^0 < 0$  はエントロピー変化が大きく影響していることを示している。酸溶液からの吸着結果より、プロトン化されたキトサンのアミノ基と  $SbCl_n(OH)_{6-n}^{-1}$  の相互作用のみでは吸着能力が低いことが示されているため、APDC および GLC の持つ水酸基がキレート形成に大きく関与していることが考えられる。このことから、 $SbCl_n(OH)_{6-n}^{-1}$  とアミノ基近傍の水酸基との間に脱水和反応が進行している可能性が示された。

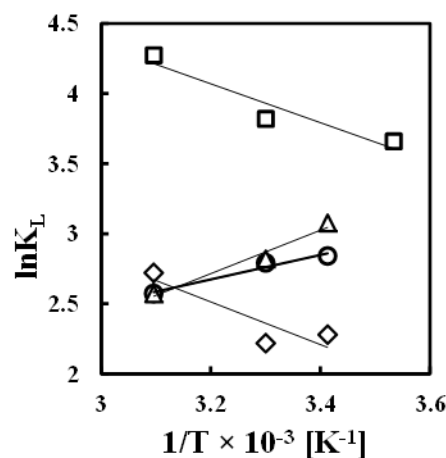


Fig.5 Plot of  $1/T$  versus  $\ln K$ .

吸着試験の結果より、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  の塩酸において、Sb(V)の吸着能力が高いことが分かった。APDC、GLC 及び CACC を用いた Sb(V) の脱離結果を Table 3 に示す。今回検討した脱離条件において、いずれの吸着材でも完全に Sb(V)を脱離されるものはなかった。全体の傾向として、より高濃度の酸を用いた時に僅かだが高い脱離率を示すことが示唆された。以上の結果から、Sb(V)の脱離条件としては  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  の以上の酸濃度において繰り返し脱離操作を行うことが望ましいと考えられる。

Table 3 Desorption percentage of Sb(V) on APDC, GLC and CACC.

Desorption reagents	Desorption percentage [%]		
	APDC	GLC	CACC
0.3M HCl	51.4	30.3	11.2
1M HCl	66.3	57.8	11.0
5M HCl	74.5	76.2	76.3
0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	36.2	24.1	8.9
1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	69.7	61.9	4.8
5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64.5	63.5	24.0
0.1M HNO <sub>3</sub>	8.9	6.0	3.2
1M HNO <sub>3</sub>	68.4	56.6	45.2
5M HNO <sub>3</sub>	75.0	68.4	67.4
0.1M NaOH	8.5	4.4	17.6

#### まとめ

毒性があっても Sb, As, Se はハイテク技術に無くてはならない金属資源でもあり、それらのリサイクルや未利用資源利用のための分離・回収技術の開発が求められている。本研究ではバイオマス資源を利用して新規吸着剤の開発を行い、Sb, As, Se の吸着選択性と吸着材の化学構造との関係を明らかにし、さらにイオン鑄型法による吸着選択性がイオンサイズではなく、錯体構造を認識していることを明らかにした。さらに貫通孔を有する新規キトサン誘導体を合成し、それを用いて二重鑄型構造を有する吸着材の合成と吸着速度の評価を行い、本吸着剤では粒子内拡散律速ではなく、化学反応律速であることを明らかにした。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 24 件) 査読有

Yuji Sasaki, Tatsuya Oshima and Yoshinari Baba, Synthesis of Aminophosphonic Acid Extractants and the Effect of the Alkyl Chain on Their Extraction Selectivities for Indium(III), Gallium(III), and Zinc(II): *Solvent Extraction Research and Development, Japan* Vol.25 (No1), pp.11-21,2018

Yuji Sasaki, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba, Mutual separation for indium(III), gallium(III) and zinc(II) with alkylated aminophosphonic acids with different basicities of amine moiety: *Separation and Purification Technology* Vol. 173, pp. 37-43, 2017

Rieko Miura, Megumi Tokumaru, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba, Selective Extraction of Indium(III) and Gallium(III) with 2-Ethylhexyl Thioglycolate: *Solvent Extraction Research and Development, Japan* Vol. 24( No. 2), pp. 123-130, 2017

Yuji Sasaki, Misaki Uto, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba, Synthesis of a Carboxylic Acid Extractant Containing an Amino Group and its Selective Extraction of In(III)and Ga(III): *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, Vol. 23, No.1, 1-8,2016

Yuji Sasaki, Naoki Matsuo, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba, Selective extraction of In(III), Ga(III)and Zn(II)using novel extractant with phosphinic acid: *Chinese Journal of Chemical Engineering in press* Vol. 24, No. 2, pp. 232-236, 2016

馬場由成, 佐々木雄史, 山下彬宏, 大島達也, 太陽電池廃パネルからの In および Ga の高選択的分離剤の開発とその実用化への挑戦: *環境資源工学*, Vo. 62, No. 4 115-122 2015

Tatsuya Oshima, Iori Fujiwara, Yoshinari Baba, Extraction Behavior of Metal Ions Using D2EHPA in Cyclopentyl Methyl Ether: *Solvent Extraction Research and Development, Japan* Vol.22, No.2 119 -125, 2015

Akihiro Yamashita, Kana Yoshida, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba, Synthesis of an Aminophenylthiomethyl Chitosan Derivative and Its Adsorption of precious Metals: *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 48, No.11, 897- 902 2015

T. Oshima, K. Kaneizumi, K. Ohe, Y. Baba, Synergistic effect of nitrogen-containing donors on extraction of divalent metal ions using *p*-tert-octylphenoxyacetic acid: *Sep. Purif. Technol.*, 141, 301-306 (2015)

T. Oshima, T. Sakamoto, K. Ohe, Y. Baba, Cellulose aerogel regenerated from ionic liquid solution for immobilized metal affinity

adsorption, *Carbohydrate Polym.*, 103, 62-69 (2014)

T. Sugimachi, T. Oshima, Y. Baba, Synthesis of Highly Porous Chitosan Derivative with Phosphinic Acid and Its Adsorption Properties for Rare Metals, *J. Chem. Eng. Japan*, **47**(8), 651-655 (2014)

その他 13 件

[学会発表](計 62 件)

Rieko Miura, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba, Selective Extraction of Antimony and Arsenic with Alkylated Piperazine derivative, The 21<sup>st</sup> International Solvent Extraction Conference (2017/11/5~9)

愛甲尚正, 杉本匡弥, 大島達也, 馬場由成, 水酸基を導入したキトサン誘導体による半金属元素の吸着特性, 平成 29 年度繊維学会秋季研究発表会(2017/11/1~2)

愛甲尚正, 大島達也, 馬場由成, 大榮薫, キチンを原料としたポリオールキトサン誘導体の合成と As, Se および Sb の吸着特性, 化学工学会第 49 回秋季大会 (2017/9/20~22)

Naotaka Aikou, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba, Adsorption behavior of As ( , ) Sb ( , ) and Se ( , ) on chemically modified chitosan derivatives with hydroxyl groups, The 29<sup>th</sup> International Symposium on Chemical Engineering (ISChE2016)(2016/12/2~3)

杉本匡弥, 五十川翔, 大島達也, 馬場由成, 糖類を導入したキトサン誘導体の合成と As, Se および Sb の吸着特性, 第 32 回日本イオン交換学会研究発表会, (2016/10/27~28)

愛甲尚正, 大島達也, 馬場由成, 有毒な As, Sb に対して高い吸着選択性を示すキトサン誘導体の調製, 第 32 回日本イオン交換学会研究発表会, (2016/10/27~28)

三浦梨恵子, 大島達也, 馬場由成, ピペラジンを配位子とするジアルキル誘導体による Sb ( , ) および As ( , ) の抽出特性, 化学工学会第 47 回秋季大会, (2015/9/9~11)

日高菜, 大島達也, 馬場由成, クエン酸およびイミダゾールを導入したキトサン誘導体の合成と Se, As, Sb の分離・回収技術の開発, 化学工学会第 47 回秋季大会, (2015/9/9~11)

S. Hidaka, T. Sugimachi, T. Oshima, Y. Baba, Synthesis of derivatives having carboxylic acids or phosphinic acid and their selective adsorption for rare metals, ICIE2014 (International Conference of ION Exchange) (2014/10/9~12) in England

日高菜, 杉町知洋, 大島達也, 馬場由成, カルボン酸およびホスフィン酸を導入したキトサン誘導体の合成とレアメタルの吸着特性, 第 51 回化学関連支部合同九州

大会,(2014/6/28)  
日高菜,大島達也,馬場由成,キトサンを利用したSe, As, Sbの除去剤の開発と工業的応用,第25回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会(2014/7/25~26)

K.Ohe, T.Oshima, Y.Baba, Adsorption Properties for Se ( ), Se ( ) and Sb ( ) Using Magnetite, ICIE2014(International Conference of ION Exchange)(2014/10/9~12)

津乘美咲,日高菜,大榮薫,大島達也,馬場由成,ピペラジン セルロース誘導体の合成とSe ( )及びSb ( )の吸着特性,化学工学会第46回秋季大会(2014/9/17~19)

#### その他 49 件

〔図書〕(計 2 件)

馬場由成(分担)「バイオベース資源確保戦略-都市鉱山・海底鉱山に眠る貴金属・レアメタル等の分離・回収技術-マリンバイオマス廃棄物を有効活用した廃電子機器からの貴金属・レアメタル分離剤の開発とその応用」2015

馬場由成(共著)「ゲルテクノロジーハンドブック(Science and Technology Handbook of Gels)2014」(2014)

〔産業財産権〕

出願状況(計 4 件)

名称:金の高選択的な抽出還元剤及び前記抽出剤を用いた金の回収方法

発明者:馬場由成

権利者:馬場由成

種類:特許

番号:特願 2016-208041

出願年月日:2016年10月24日

国内外の別:国内

名称:アンチモンイオンの抽出剤及びアンチモンイオンの回収方法

発明者:馬場由成

権利者:馬場由成

種類:特許

番号:特願 2015-107846

出願年月日:2015年5月27日

国内外の別:国内

名称:架橋キトサン誘導体を含む吸着材ならびに金属イオンの吸着方法及び回収方法

発明者:馬場由成

権利者:馬場由成

種類:特許

番号:特願 2014-132732

出願年月日:2014年6月27日

国内外の別:国内

名称:セルロース誘導体および/または架橋キトサン誘導体を含む吸着材ならびに金属イオンの吸着方法及び回収方法

発明者:馬場由成

権利者:馬場由成

種類:特許

番号:特願 2014-164550

出願年月日:2014年8月12日

国内外の別:国内

取得状況(計 4 件)

名称:アセチル化キトサン微粒子を含む金属吸着剤の製造方法、およびアセチル化キトサン微粒子の製造方法

発明者:馬場由成

権利者:馬場由成

種類:特許

番号:第 5761697

取得年月日:2015年6月19日

国内外の別:国内

名称:金属イオンの吸着材

発明者:馬場由成

権利者:馬場由成

種類:特許

番号:第 6083077

取得年月日:2017年2月3日

国内外の別:国内

名称:ピペラジンアルキル誘導体を含む金属の選択的抽出剤

発明者:馬場由成

権利者:馬場由成

種類:特許

番号:第 5854460

取得年月日:2015年10月9日

国内外の別:国内

名称:アルキルアミノリン化合物及び金属抽出剤

発明者:馬場由成

権利者:馬場由成

種類:特許

番号:第 5761663

取得年月日:2015年6月15日

国内外の別:国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

馬場 由成 (BABA YOSHINARI)

宮崎大学・工学部・研究員

研究者番号:20031530

(2)研究分担者

大榮 薫 (OHE KAORU)

宮崎大学・工学部・助教

研究者番号:00315350

研究分担者

岩熊 美奈子 (IWAKUMA MINAKO)

都城工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号:00342593

研究分担者

大島 達也 (OSHIMA TATSUYA)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号:00343335